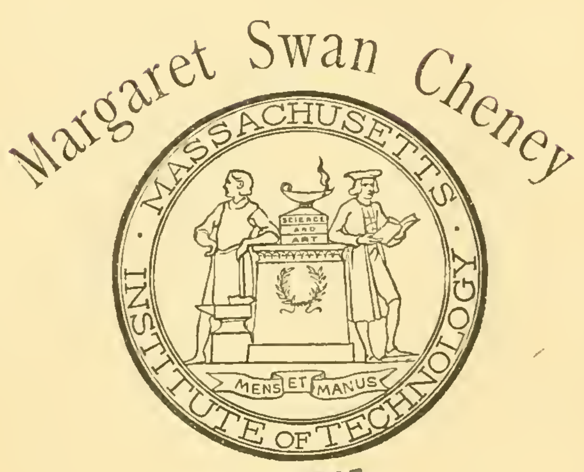

MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SCIENCE AND ART
MENS ET MANUS

LEHRBUCH

DER

ALLGEMEINEN CHEMIE

VON

DR. WILH. OSTWALD

PROFESSOR AM POLYTECHNIKUM ZU RIGA.

IN ZWEI BÄNDEN.

ZWEITER BAND. VERWANDTSCHAFTSLEHRE.

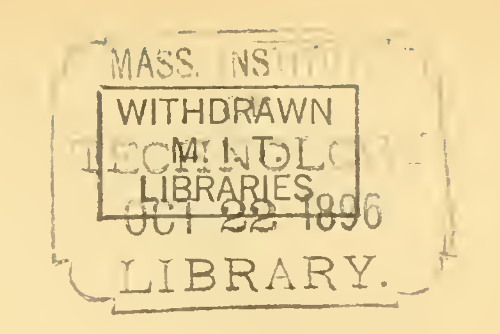
MIT 47 HOLZSCHNITTEN UND 1 TAFEL.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1887.





VERWANDTSCHAFTSLEHRE



VON

DR. WILH. OSTWALD

PROFESSOR AM POLYTECHNIKUM ZU RIGA.

MIT 47 HOLZSCHNITTEN UND 1 TAFEL.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1887.



Vorwort.

Bei der Abfassung des vorliegenden zweiten Bandes des Lehrbuches der allgemeinen Chemie sind die wesentlichen Gesichtspunkte des ersten Bandes maassgebend geblieben. Nur das erste Buch, die Thermochemie, schien eine etwas andere Behandlung zu beanspruchen. Ich habe das zerstreute Zahlenmaterial dieser Disziplin systematisch bearbeitet und neu berechnet. Dabei ist mir das Buch ein wenig über den Rahmen, innerhalb dessen die übrigen Teile gehalten sind, hinausgewachsen; es stellt in der Form, die es angenommen hat, ein ausführliches Lehr- und Handbuch der Thermochemie dar.

Besondere Genugthuung hat es mir gewährt, bei dieser Gelegenheit dem Begründer der Thermochemie, G. H. Hess, den ihm zukommenden Platz in der Geschichte dieser Wissenschaft, der ihm bisher vorenthalten worden war, anweisen zu dürfen.

Beim zweiten Buch, der Photochemie, konnte im Hinblick auf das so überaus vollständige Handbuch der Photographie von J. M. Eder (Halle, 1884 ff.) von einer Schilderung des ungeheuren empirischen Materials abgesehen werden; die Darstellung beschränkt sich auf eine Entwickelung derjenigen Forschungen, welche von entscheidender wissenschaftlicher Bedeutung sind.

In der Elektrochemie sind die zuerst von Edlund entwickelten und alsdann von Oliver Lodge mit so grossem Geschick vertretenen Anschauungen über die Trüglichkeit des gewöhnlichen Volta'schen Fundamentalversuches und die Messung der wahren Potentialunterschiede zwischen Metallen durch den Peltiereffekt für die Darstellung maassgebend gewesen. Es finden sich in diesem Buche ferner die ersten Mitteilungen über eine von mir herrührende Methode zur Messung einzelner Kontaktpotentiale, welche auf der Anwendung eines von Helmholtz angegebenen Satzes beruht. Für die Zusammenstellung von Einzelheiten hat mir wieder das treffliche Werk G. Wiedemann's grossen Nutzen gewährt.

Mit ganz besonderer Liebe habe ich den zweiten Teil, die eigentliche Verwandtschaftslehre, bearbeitet. Indem ich zunächst die histo-

rische Entwickelung dieses höchsten Gebietes der wissenschaftlichen Chemie schilderte, um alsdann ungehindert durch die Zwecke des Historikers den streng systematischen Aufbau der chemischen Mechanik zu versuchen, habe ich nicht vermeiden können, dieselben Dinge mehrmals zu berühren. So lange indessen diese Gegenstände der Mehrzahl der Fachgenossen unbekannt zu sein pflegen, werden solche Wiederholungen eher nützlich als nachteilig sein, da sie das Verständnis erleichtern und den Leser im neuen Gebiete heimischer machen.

Wie weit es mir gelungen ist, die teilweise längst bereitliegenden Bausteine einer wirklichen chemischen Mechanik zu einem haltbaren Gebäude zu verbinden, steht mir zu beurteilen nicht zu. Doch sei auch an dieser Stelle auf die vollständige Übereinstimmung hingewiesen, in welcher die Ergebnisse der drei verschiedenen Grundlegungen der chemischen Mechanik stehen. Das Gesetz der Massenwirkung, die mechanische Wärmetheorie und die kinetische Molekulartheorie führen alle zu den gleichen allgemeinen und besonderen Formeln der chemischen Mechanik und gewähren dem Gebäude derselben eine dreifache Sicherheit. Ich halte diesen Nachweis für den wesentlichsten Punkt meiner Arbeit.

Im Interesse der Einheitlichkeit und Geschlossenheit der Darstellung habe ich mir versagen müssen, auf manche in die Verwandtschaftslehre gehörigen Forschungen einzugehen, deren Ergebnisse sich noch nicht auf eine einfache Form bringen liessen. Insbesondere gehören hierher die interessanten von Landolt ausgeführten Untersuchungen über die Zeitdauer einiger Reaktionen, und die von Lothar Meyer veranlassten Arbeiten über Reaktionen zwischen Gasen, sowie über andere nicht umkehrbare Vorgänge u. s. w. Eine Kritik des Wertes solcher Abhandlungen ist damit nicht beabsichtigt. Es schien mir nur wichtiger, darzuthun, dass eine Theorie der chemischen Verwandtschaft sich gegenwärtig schon in weitem Umfange durchführen lässt, als dabei zu verweilen, was ohnedies jedem bekannt ist, dass noch vieles eine ausreichende Erklärung nicht gefunden hat.

Schliesslich sage ich den Fachgenossen, welche mich wieder durch Zusendung von Separatabzügen unterstützt haben, meinen aufrichtigen Dank. Ein gleicher gebührt dem Verleger, Herrn Dr. R. Engelmann, sowohl für die bereitwillige Beschaffung von litterarischem Material, wie für die äussere Ausstattung des Werkes.

Riga, Dezember 1886.

W. Ostwald.

Inhalt.

Erster Teil. Chemische Energie.

Erstes Buch. Thermochemie.

Zweites Buch. Photochemie.

Drittes Buch. Elektrochemie.

Seite

Zweiter Teil. Die chemische Verwandtschaft.

Erstes Buch. Geschichte der Verwandtschaftslehre.

Zweites Buch. Chemische Mechanik.

Drittes Buch. Messung der chemischen Verwandtschaft.

Erster Teil.

Chemische Energie.

Erstes Buch.

Thermochemie.

Erstes Kapitel. Die Energie.

1. **Die chemische Verwandtschaft.** Die Beziehungen, welche zwischen den verschiedenen Eigenschaften desselben Stoffes, sowie zwischen den entsprechenden Eigenschaften verschiedener Stoffe bestehen, und deren Inbegriff die Stöchiometrie bildet, setzen die betrachteten Stoffe als solche fertig gebildet voraus. Die Stoffe aber sind nichts unmittelbar gegebenes und unveränderliches; sie entstehen und verwandeln sich in mannigfaltigster Weise. Die Erforschung der Vorgänge, welche diese Umwandlungen bedingen und begleiten, ist die Aufgabe der Verwandtschaftslehre. Während also die Stöchiometrie die rationelle Kenntnis des in der chemischen Welt Gewordenen zum Gegenstande hat, befasst sich die Verwandtschaftslehre mit der Erforschung des Werdens.

Mit allen anderen Vorgängen in der Natur teilen die chemischen die Eigenschaft, dass durch sie die Masse der beteiligten Stoffe nicht geändert wird. Wenn wir unter Kräften ganz allgemein die Ursachen der Vorgänge in der materiellen Welt verstehen, können wir daher sagen, dass auch die chemischen Kräfte von derselben Grundbeschaffenheit wie die anderen sind.

Man bezeichnet die Ursache der chemischen Vorgänge mit dem Namen chemische Verwandtschaft oder dem gleichbedeutenden Af-

finität, affinitas. Die Bezeichnung ist der letzte Rest, welchen die antike Naturphilosophie in unserer Wissenschaft hinterlassen hat. Sie ist ein Ausdruck der von Hippokrates herrührenden Anschauung, dass den Stoffen, damit sie sich vereinigen können, etwas gemein sein müsse.[1]) Sie müssen dazu einen gemeinsamen Ursprung haben, also gleichsam verwandt sein und die Verbindung hat ihre Ursache in der Vereinigung von gleichem mit gleichem. Mit dieser Betrachtungsweise standen in engem Zusammenhange die aristotelischen Begriffe von den Elementen, die in der Folge insbesondere von den Arabern entwickelt und auf chemische Erscheinungen angewandt wurden, und die auf der Annahme beruhten, dass übereinstimmende Eigenschaften durch den Gehalt an gleichen Grundbestandteilen verursacht würden.

2. **Theorien der chemischen Verwandtschaft.** Die durch Galilei begründete exakte Naturforschung hat ihren Einfluss auf die Chemie nur auf Umwegen ausgeübt. Zunächst drang die noch vielfach an die antike Art des Philosophierens erinnernde Art und Weise, in welcher Descartes die Erkenntnisse seiner Zeit zur Konstruktion seines rein mechanischen Weltgebäudes verwertete, allmälich in die Betrachtungsweise der chemischen Vorgänge ein und führte zu entsprechenden pseudomechanischen Erklärungen derselben. Man dachte sich die kleinsten Teilchen mit allerlei Werkzeugen, Häkchen und Spitzen ausgestattet, vermöge deren die verschiedenen Stoffe auf einander wirken, sich trennen und verbinden.[2])

Durch die Entdeckung der allgemeinen Gravitation, welche umgestaltend auf die Physik einwirkte, erfuhren auch die chemischen Anschauungen einen tiefgehenden Einfluss. So vorsichtig sich Newton über die Ursache der Schwere ausdrückt, so unzweideutig äussert er sich über die Ursache chemischer Wirkungen,[3]) die er als eine Attraktion, also als eine Fernewirkung durch den Raum ansah. Mit der Gravitation erklärte er die chemische Anziehung n i c h t identisch. Wenn sie auch, wie jede mechanische Wirkung, nie einseitig, sondern nur als eine gegenseitige Wechselwirkung stattfindet, so nahm er doch an, dass sie von der Entfernung in anderer Weise abhänge als die allgemeine Gravitation.

Für die Aufklärung der chemischen Erscheinungen haben diese Vermutungen keinen ersichtlichen Nutzen gebracht. In der Folge ist von anderen Autoren die Gleichheit der chemischen mit der allgemeinen

[1]) Kopp. Gesch. d. Chemie, II, 286.

[2]) Vgl. Kopp. Gesch. d. Chemie II, 308.

[3]) ib. 310

Massenanziehung gelehrt, und die abweichende Wirkungsart der chemischen Kräfte auf die grosse Nähe und den Einfluss der Gestalt der wirkenden Teilchen geschoben worden. Doch geht schon aus der Thatsache, dass die fundamental verschiedenen Theorien der chemischen Verwandtschaft von T. Bergmann und C. L. Berthollet beide von der Annahme jener Gleichheit ausgehen, unzweifelhaft hervor, wie gering die wissenschaftliche Bedeutung dieser Annahme war.

3. **Die elektrochemische Theorie.** Eine zweite grosse Entdeckung in der Physik, die des galvanischen Stromes und der voltaschen Säule, hat die Verwandtschaftslehre in viel wirksamerer Weise beeinflusst. Die alsbald beobachteten chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes wurden eifrig studiert. Davys Isolierung der Alkalimetalle aus den bis dahin unzerlegten Alkalien wies in eindringlichster Weise auf denselben Gedanken hin, der Berzelius' gemeinsam mit Hiesinger ausgeführter Erstlingsarbeit[1] über die galvanische Zerlegung der Salze zu Grunde liegt: dass in diesem chemisch so eminent wirksamen Prinzip das Prinzip der chemischen Verwandtschaft überhaupt gefunden sei.

Insbesondere Berzelius bemühte sich alsbald um den Ausbau einer elektrischen Theorie der chemischen Verwandtschaft. Er nahm an, dass die Atome der Elemente mit freier Elektrizität in polarer Anordnung ausgestattet seien, vermöge deren sie sich anziehen oder abstossen, je nachdem ungleichnamige oder gleichnamige Pole aufeinander wirken. Bei der Vereinigung findet ein Ausgleich der entgegengesetzten Elektrizitäten statt, durch welchen die Begleiterscheinungen chemischer Vorgänge, Wärme und Licht, erzeugt werden.

Mit der ihm in jüngeren Jahren eigenen besonnenen Selbstkritik macht sich Berzelius hier selbst den Einwand, dass nach dem Ausgleich der Elektrizitäten die Ursache der gegenseitigen Anziehung der Atome weggefallen sei, und dass daher für diese ein Grund zum ferneren Zusammenhalt nicht angegeben werden könne. Berzelius selbst weiss den Einwand nicht zu heben, und auch spätere Autoren, welche annahmen, dass der Ausgleich nur einen Teil der Elektrizität betreffe, ein anderer dagegen mit den Atomen fest verbunden bleibe, sind auf die Begründung der Möglichkeit eines derartigen Verhaltens einer elektrischen Entladung nicht eingegangen.

Auf die Erkenntnis der Gesetze der chemischen Verwandtschaft hat auch die elektrochemische Theorie keinen Einfluss gehabt. Ihr Schwerpunkt lag in der Methodik der chemischen Verbindungen (I, 820):

---

[1] Afh. i. Fysik, Kemi och Mineral., Stockholm 1806 u. Gilb. 27, 269, 1807.

hier lagen die Probleme, welche die Zeit vorwiegend erfüllten und ihnen suchte Berzelius in erster Linie gerecht zu werden.

4. **Die „Erhaltung der Kraft“.** Einen neuen und in hohem Grade wirksamen Impuls empfing die Verwandtschaftslehre durch den letzten grossen Fortschritt der Physik, die Entdeckung des Energieprinzipes. Als J. R. Mayer in seiner grundlegenden Abhandlung von 1842 [1]) den Satz aufstellte, dass alle Wirkungen der Naturkräfte dem Prinzip der äquivalenten Umwandelbarkeit unterworfen sind, d. h. sich derart ineinander überführen lassen, dass die Entstehung der einen an einen proportionalen Verbrauch der andern gebunden ist, da vergass er bei der Aufzählung der verschiedenen Formen nicht, die chemische Verwandtschaftskraft zu erwähnen. Durch Joule wurde in demselben Jahre der wichtige Proportionalfaktor, der zwischen mechanischer Arbeit und Wärme, welchen Mayer wegen der Ungenauigkeit der derzeitigen Messungen nicht scharf hatte berechnen können, experimentell festgestellt und unabhängig von den verschiedenen Versuchsanordnungen gefunden, und ein Jahr später veröffentlichte Helmholtz unabhängig von Mayer ähnliche Ideen, die er in präzise mathematische Formen gebracht hatte.

Für die Anschauungen von der chemischen Verwandtschaft ist dieser Fortschritt bedeutsamer geworden, als alle früheren. Man sah ein, dass es zwecklos ist, vorläufige Annahmen über die Natur einer Kraft zu machen, deren Gesetze man nicht kannte, und deren Grösse man nicht zu messen vermochte. Statt dessen fand man in der Erkenntnis, dass die Wirkungen der chemischen Verwandtschaftskräfte in letzter Instanz gleichwertig sind den Wirkungen irgend welcher andrer Kräfte, insbesondere der mechanischen, ein Mittel, durch Anwendung der allgemein gültigen Sätze auch ohne Kenntnis der besonderen Beschaffenheit jener eine Reihe von wirklichen Gesetzen zu erlangen.

5. **Der Energiesatz.** Das Unzerstörbare, welches den erwähnten Umwandlungen unterliegt, hatten Mayer und Helmholtz Kraft genannt. Dieser irreführende Name wurde von Thomson und Rankine durch den von Th. Young gebrauchten Energie ersetzt, welcher seitdem im Gebrauch geblieben ist. Die verschiedenen Formen der Energie sind: mechanische, thermische, elektrische und chemische.

Die mechanische Energie kann wieder in zwei verschiedenen Formen erscheinen, die von Rankine potentielle und aktuelle Energie genannt worden sind. Es wirke eine konstante Kraft p auf eine gegebene

---

[1]) L. A. 42, 233. 1842.

Masse m ein; die Masse wird alsdann einen Weg s zurücklegen und eine Geschwindigkeit v erlangen. Alsdann gilt die Gleichung:

$$ps = \frac{m}{2} v^2$$

Insofern durch das Vorhandensein einer Kraft und einer räumlichen Entfernung mechanische Wirkung ermöglicht ist, nennt man das Produkt ps potentielle Energie; insofern die Kraft p über die Strecke s ihre Wirkung ausgeübt hat, nennt man es auch Arbeit. Der Ausdruck $\frac{m}{2} v^2$ heisst aktuelle Energie oder lebendige Kraft. Beide stehen, wie die Mechanik lehrt, im Verhältnis der äquivalenten Umwandelbarkeit, derart, dass in einem System, welches keine Wirkung von aussen erfährt, die Summe von aktueller und potentieller Energie stets konstant bleibt, wie auch der Wert dieser beiden Anteile wechseln mag.

Kennt man daher an einem beliebigen Systeme von Massenpunkten zu irgend einer Zeit die räumliche Lage derselben, die zwischen ihnen wirkenden Kräfte und die Geschwindigkeiten, so kann man die Energie des Systems numerisch auswerten; sie sei gleich U_1. Denken wir uns nun das System irgend welchen Einwirkungen unterworfen, so werden die Punkte ihre Lage ändern und es werden andere Kräfte und Geschwindigkeiten vorhanden sein; die Energie betrage in diesem Zustande U_2. Nach dem Begriff der mechanischen Energie sind die Grössen U_1 und U_2 durch den jeweiligen Zustand des System endgültig bestimmt, und somit auch der Unterschied $U_1 - U_2$. Somit hängt der Unterschied der Energie zweier verschiedener Zustände eines mechanischen Systems nur von den Zuständen selbst, nicht aber von dem Wege ab, auf welchem das System aus dem einen in den anderen gelangt ist.

Dieser Satz gilt zunächst für mechanische Energie. Für den Nachweis, dass die oben genannten Agentien der mechanischen Energie wesensgleich sind, ist ausser der proportionalen Umwandelbarkeit von grösster Bedeutung, dass ein gleicher auch für die anderen Energieformen erkannt worden ist. Insbesondere für die Bestimmung chemischer Energie in Wärmemass ist der Satz schon vor Aufstellung des allgemeinen Prinzipes aufgestellt und angewendet worden.

Die Energie eines beliebigen Objektes erscheint hiernach als eine zahlenmässig festzustellende Eigenschaft desselben, wie Temperatur oder Volum u. s. w. Im allgemeinen ist es freilich nicht möglich, ihren absoluten Wert festzustellen, wohl aber lässt sie sich (ähnlich wie z. B.

die Temperatur) in Bezug auf einen bestimmten Anfangszustand eindeutig definieren.

6. **Die Wärme.** Eine eigenthümliche Sonderstellung nimmt unter den Energieformen die Wärme vermöge der Thatsache ein, dass alle anderen Arten der Energie sich leicht und vollständig in Wärme umwandeln lassen, während umgekehrt die Wärme nur unvollständig in andere Formen übergeht. Die sehr wichtigen Consequenzen aus der wissenschaftlichen Formulierung dieser Thatsache, welche wir Clausius verdanken, sollen später den Inhalt eines besonderen Kapitels bilden; hier genügt der Hinweis, dass aus diesem Grunde die Messung der anderen Energieformen in Wärmemass eine naheliegende, ja zuweilen die einzig mögliche ist.

Durch denselben Umstand ist es geschehen, dass die Lehre von der Umwandlung der Energie, welche einen hochwichtigen Teil der Physik bildet, den Spezialnamen der mechanischen Wärmetheorie erhalten hat, statt etwa Energetik zu heissen. Die Formulierung des ersten Hauptsatzes dieser Wissenschaft, der Äquivalenz der verschiedenen Energieformen, erhält demgemäss meist die Form einer Beziehung zwischen mechanischer (und innerer) Arbeit und Wärme. (vgl. I, 211) Mit demselben Rechte könnte jede andere Beziehung zwischen zwei oder mehr Energieformen diesen Namen erhalten, wenn eben nicht die Wärme die eben hervorgehobene Sonderstellung einnähme.

So datiert denn die Ausbildung der Energetik von der Erkenntniss der Beziehung zwischen Wärme und Arbeit und der Ermittelung des entsprechenden Reduktionsfaktors. Und auch die gesamte Lehre von der chemischen Energie hat heute noch keine andere Grundlage, als die Auswertung derselben in Wärmemass, und hat daher den Namen Thermochemie erhalten.

Ueber den experimentellen Nachweis der Äquivalenzbeziehungen der mechanischen, thermischen und elektrischen Energie untereinander sind die Lehrbücher der Physik, insbesondere die der mechanischen Wärmetheorie[1]) nachzulesen. Hier interessieren uns ausschliesslich die Beziehungen der chemischen Energie zu den anderen Formen.

Die unmittelbare Umwandlung chemischer Energie in mechanische ist in Bezug auf die Äquivalenz experimentell nicht untersucht worden, wenn auch alle mechanische Energie, welche auf der Erdober-

[1]) Clausius, mech. Wärmetheorie, Braunschweig 1876 und 1879. Der dritte Band fehlt leider noch. Sehr empfehlenswerth ist ferner Maxwell, Theorie d. Wärme, Braunschweig 1878.

fläche ins Spiel kommt, in letzter Instanz von chemischer herrührt.[1]) Denn diese Umwandlung erfolgt fast ausnahmelos durch die Vermittelung von Wärmeenergie. Mit Sicherheit ist kaum ein Fall unmittelbarer Umwandlung bekannt; möglicher Weise ist die bei der Kontraktion des thierischen Muskels geleistete Arbeit ein solcher, doch weiss man nichts Sicheres darüber. Indessen würde auch im Falle eine solche Umwandlung in messbarer Weise gelänge, damit nur ein Teil des Problems gelöst sein, da die direkte Messung der chemischen Energie selbst noch nicht ausführbar ist.

Die letzte Bemerkung gilt auch für die Beziehung zwischen chemischer und elektrischer Energie. Die für dieselben erforschten Thatsachen und Gesetze werden weiter unten eine besondere Behandlung finden.

7. **Die Thermochemie.** Zur numerischen Bestimmung der chemischen Energie kommt aus den oben angeführten Gründen ausschliesslich die Wärme in Betracht. Zwar ist wie erwähnt auch hier die Äquivalenzbeziehung nicht durch unmittelbare Messung erhärtet, weil die chemische Energie als solche nicht durch Zahl und Mass ausgedrückt werden kann, wohl aber ist für diese das Statthaben des Energieprinzips (S. 4) mit aller Sicherheit nachgewiesen worden. Auf diesem Nachweise, welcher hier die Form annimmt, dass die Gesamtänderung der chemischen Energie irgend eines Systems in Wärmemass gemessen, nur vom Anfangs- und Endzustande derselben, nicht aber von den Zwischenzuständen abhängt, ruht die Berechtigung, die chemische Energie den anderen Formen anzuschliessen.

Die Wissenschaft von der chemischen Energie beschränkt sich daher fast völlig auf die Lehre von den Wärmewirkungen derselben, die Thermochemie, und beginnt mit der Erkenntniss, dass das Energieprinzip für dieselbe giltig ist. Im folgenden Kapitel wird zugleich mit der Geschichte dieser Disziplin der grundlegende experimentelle Nachweis derselben mitgeteilt werden.

Zweites Kapitel. Allgemeines zur Thermochemie.

1. **Begriff der Thermochemie.** Die Thermochemie ist die Lehre von den Wärmevorgängen, welche durch chemische Vorgänge bedingt sind. Durch die im vorigen Kapitel dargelegten Äquivalenzbeziehungen

---

[1]) Es ist hierbei vorausgesetzt, dass, was gegenwärtig kaum mehr einem Zweifel unterliegt, auch die Sonnenenergie chemischen Ursprungs ist.

lässt sich die Bedeutung dieser Wärmevorgänge dahin feststellen, dass sie ein Mass für die durch den chemischen Prozess bedingte Energieänderung sind, vorausgesetzt dass keine Energie in anderer Form abgegeben wird.

Dass aber die exakte Kenntnis chemischer Energiegrössen von hoher Bedeutung ist, ergiebt sich aus der Stellung, welche diese im Haushalte der Natur innehaben. Nicht nur fast alle in der Industrie und Technik verwertete Arbeit stammt aus der chemischen Energie, welche bei der Verbindung der Elemente der Brennmaterialien mit dem Sauerstoff der Luft frei wird, sondern auch die gesamte Lebensthätigkeit aller Organismen gründet sich ausschliesslich auf chemische Prozesse und die dabei verwendbar werdende Energie.

2. **Ältere Geschichte.** So sehen wir denn auch in den ersten Stadien der Thermochemie die technischen und physiologischen Fragen anregend und für den Inhalt der Forschung massgebend auftreten. Schon bei Robert Boyle finden sich die Anfänge quantitativer thermochemischer Messungen und in der grossen Arbeit von Lavoisier und Laplace[1]) über die Eigenschaften der Wärme finden sich neben Verbrennungswärmen Versuche, die von tierischen Organismen produzierten Wärmemengen zu messen. Hieran schliessen sich einerseits die Studien von Crawford (1779) und die viel späteren von Dulong[2]) und Despretz[3]) über die Wärmeökonomie des Tierkörpers, andererseits die Versuche von Davy[4]) und Rumford[5]) zur Bestimmung von Heizeffekten gasförmiger, flüssiger und fester Brennmaterialien. An beide Reihen von Forschungen knüpften sich alsbald Fragen prinzipieller Natur, die darauf hinausliefen, ob man die Verbrennungswärme zusammengesetzter Stoffe aus der ihrer Bestandteile additiv berechnen könne. Die Thatsache, dass diese Rechnungsweise lange unbeanstandet gehandhabt wurde, bevor man, durch Widersprüche bewogen, die erwähnte Frage überhaupt aufwarf, und dass dann noch lange Diskussionen für und wider geführt wurden, illustriert in sprechender Weise die Unsicherheit in der Beurteilung thermischer Probleme, welche vor Begründung der mechanischen Wärmetheorie herrschend war.

Von den älteren theoretischen Vorstellungen ist nur ein Satz rich-

---

[1]) Oeuvres de Lavoisier, II. 283. (Publ. 1862).
[2]) A. ch. ph. (3) 1, 440. 1841. (der Ak. vorgelegt 1822).
[3]) A. ch. ph. 26, 337. 1824.
[4]) Gilb. 44, 1. 1813.
[5]) Gilb. 56, 150. 1817.

tig, welcher von Lavoisier und Laplace[1]) in ihrer grossen Arbeit über die Wärme aufgestellt worden war, der Satz, dass zur Zerlegung einer Verbindung in ihre Bestandteile ebensoviel Wärme verbraucht, als bei ihrer Bildung entwickelt wird. Doch geben die Autoren ihren Satz nicht als Erfahrungsthatsache, sondern als an und für sich einleuchtendes Prinzip, wie sie denn auch keine empirischen Beweise für ihn beibringen. Andere Annahmen jedoch, welche in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts gang und gäbe waren, wie z. B. das sogenannte Weltersche Gesetz, dass die verschiedenen Mengen verbrennlicher Stoffe, welche gleichviel Sauerstoff verbrauchen, auch gleichviel Wärme geben, sind weit von der Wahrheit entfernt.

So haben denn auch die Versuche von Dulong, die erst nach seinem Tode veröffentlicht wurden,[2]) und die von Despretz[3]) keinen Fortschritt bedingt, der zu einer wissenschaftlichen Thermochemie geführt hätte. Dies war erst den grundlegenden Arbeiten von Hess vorbehalten.

3. **Die Begründung der Thermochemie durch G. H. Hess.** Es ist bemerkenswert, dass ein wesentlicher und grundlegender Satz der Thermochemie, welcher die Anwendung des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen darstellt, gefunden worden ist, bevor noch eine mechanische Wärmetheorie existierte. Im Jahre 1840 sprach G. H. Hess[4]) aus, dass die einem chemischen Vorgang entsprechende Wärmeentwicklung stets dieselbe sei, ob der Vorgang auf einmal oder in beliebig vielen, beliebig getrennten Abteilungen verlaufe. Dieses Prinzip der „Konstanz der Wärmesummen" löste vollständig alle Schwierigkeiten, welche sich in Bezug auf die Berechnung von chemischen Wärmewirkungen gezeigt hatten und ermöglichte in einfacher Weise solche Effekte zu berechnen, welche der unmittelbaren Messung nicht zugänglich sind. Was insbesondere die Verbrennungswärme zusammengesetzter Stoffe anlangt, so erkannte Hess alsbald, dass sie kleiner sein musste, als die der Elemente und zwar um so viel, als Wärme beim Verbindungsvorgang ausgetreten war.

Hess hat seinen Satz nicht als an und für sich evidentes Prinzip aufgestellt, sondern als eine Erweiterung beobachteter Thatsachen. Indem er einen zusammengesetzten Vorgang auf verschiedene Weise in

[1]) Oeuv. de Lav. II, 287.

[2]) C. r. 7, 871.

[3]) A. ch. ph. 37, 180. 1828.

[4]) Pogg. 50, 385. 1840.

Teilvorgänge zerlegte, und die den letzteren entsprechenden Wärmemengen einzeln mass, stellte er zunächst empirisch fest, dass jedesmal die Summe aller Wärmemengen dieselbe Zahl ergab. Ich setze seine erste Tabelle als historisches Dokument von nicht geringer Bedeutung hierher; sie bezieht sich auf die Bildung des schwefelsauren Ammoniaks in wässeriger Lösung. Die Schwefelsäure wurde in verschiedenen Konzentrationen benutzt, das Ammoniak verdünnt.

Schwefelsäure	mit Wasser	Ammoniak	Summa
$H^2O \cdot SO^3$	—	595·8	595·8
$2H^2O \cdot SO^3$	77·8	518·9	596·7
$3H^2O \cdot SO^3$	116·7	480·5	597·2
$6H^2O \cdot SO^3$	155·6	446·2	601·8

Ähnliche Versuche mit Kali, Natron und Kalk, wie mit Salzsäure geben entsprechende Resultate.

4. **Anwendungen des Satzes von der Konstanz der Wärmesummen.** Die Bedeutung des Satzes von der Konstanz der Wärmesummen für die thermochemische Methodik ist von Hess vollständig erkannt worden. Er zeigte, wie durch ihn Wärmewirkungen sich berechnen lassen, deren unmittelbare experimentelle Feststellung schwierig oder garnicht ausführbar ist. Zu dem Zweck war es nur erforderlich, den fraglichen Vorgang als Teil oder Summe anderer Vorgänge aufzufassen, welche thermochemisch messbar sind. So berechnete er aus den Zahlen von Dulong die Verbrennungswärme der Kohle zu Kohlenoxyd, indem er von der Verbrennungswärme der Kohle zu Kohlensäure die des Kohlenoxyds zu Kohlensäure abzog,[1]) denn die Wärmesumme musste dieselbe sein, ob die Kohle direkt zu Kohlensäure verbrannte, oder erst zu Kohlenoxyd und dieses zu Kohlensäure.

Aber nicht nur auf die Bestimmungen Anderer wendete Hess seinen Satz an. Wichtiger ist, dass er mit Hilfe des Satzes Versuchsanordnungen erfand, durch welche zahlreiche, bis dahin für thermochemische Messungen unzugängliche Reaktionen gemessen wurden. Er stellte zuerst als nächste Aufgabe der Thermochemie die Forderung auf, die thermische Charakteristik der chemischen Verbindungen festzustellen. Es soll ermittelt werden, welche Wärmemengen successive beim Aufbau der Elemente zur Verbindung frei werden, um durch Summierung derselben die gesamte Bildungswärme des Stoffes festzustellen. An der Ausführung dieser Aufgabe arbeitet die Thermochemie nach Hess' Vor-

---

[1]) Dass er dabei die von Dulong gemachte unklare Angabe „1 Liter Kohlendampf“ falsch verstanden hat, kommt hier nicht in Betracht.

gang bis heute. Die Methoden sind mannigfaltiger und genauer geworden; der Inhalt des Problems ist seit Hess derselbe geblieben.

Hess hat sich nicht begnügt, die Forderung aufzustellen, sondern er hat an einer Reihe von Beispielen gezeigt, wie sie zu erfüllen ist. Um z. B. die Bildungswärme des Zinkvitriols zu bestimmen, ging er von Dulongs Messung aus, welche für die Verbrennung des Zinks in Sauerstoff 5291 Wärmeeinheiten (bezogen auf 1 Gramm Sauerstoff) ergab. Die Auflösung von Zinkoxyd in Schwefelsäure giebt 1609 Einheiten.

Um andererseits die Bildungswärme der Schwefelsäure festzustellen, verbrannte er im Sauerstoffstrom ein Gemenge von Schwefel mit viel Bleioxyd; dabei wurden 10405 Wärmeeinheiten entwickelt. Bleioxyd giebt mit Schwefelsäure 1455 Wärmeeinheiten und die Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Wasser entwickelt 2566. Zieht man diese Zahlen von 10405 ab, so bleibt die Wärmemenge nach, welche bei der Verbindung von Schwefel mit drei Atomen Sauerstoff frei wird, 4014 Einheiten. Zieht man dagegen nur die Neutralisationswärme des schwefelsauren Bleioxyds ab, so bleiben 8950 Einheiten für die Bildung von wässeriger Schwefelsäure aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser.

Endlich muss die Bildungswärme des Zinksulfats auf den festen Zustand bezogen werden. Zu diesem Zwecke ermittelte Hess die folgenden Lösungswärmen:

$ZnO \cdot SO^3$ . . .	$+ 1193$	596
$ZnO \cdot SO^3 + HO$.	$+ 597$	
$ZnO \cdot SO^3 + 7\,HO$	$- 254$	851

Daraus ergiebt sich folgende „thermische Charkteristik" des Zinkvitriols

Oxydation des Zinkes, $Zn + O$	5291
Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff, $S + 3O$ . .	6391
Auflösung der wasserfreien Schwefelsäure in Wasser .	2566
Verbindung des Zinkoxyds mit Schwefelsäure	1609
Ausscheidung des wasserfreien Zinksulfats	— 1193
Verbindung mit Wasser $ZnO \cdot SO^3 + HO$	596
Weitere Verbindung mit Wasser $ZnO \cdot SO^3 \cdot HO + 6\,HO$	851
Summa	16111

Um die erhaltenen Werte zum Teil zu kontrolieren, löste Hess Zink in verdünnter Schwefelsäure. Man kann den Vorgang dabei so auffassen, dass Wasser zerlegt, Zinkoxyd gebildet und dies in Schwefelsäure gelöst wird. Demgemäss muss die Wärmeentwickelung gleich der Oxydations-

wärme des Zinks plus der Auflösungswärme des Zinkoxyds in Schwefelsäure minus der Bildungswärme des Wassers sein. Nun sind die fraglichen Zahlen der Reihe nach 5291, 1609 und 4350, und sie ergeben für die Auflösungswärme des Zinks 2550, während Hess durch direkte Versuche 2529 Wärmeeinheiten fand.

Wir sehen in diesen genialen Arbeiten die ganze Entwicklung der gegenwärtigen Thermochemie vorgebildet, und die spätere Forschung hat nichts zu thun gehabt, als das hier gegebene Programm auszuführen. Um so merkwürdiger ist, dass Hess' Verdienste um die Thermochemie von der gegenwärtigen Generation gänzlich vergessen sind. Man findet gelegentlich seinen Namen bei dieser und jener numerischen Angabe, seine Bedeutung aber für die Thermochemie, als deren eigentlicher Begründer er nach dem oben dargelegten unbedingt angesehen werden muss, ist bisher noch nirgend in sachgemässer Weise dargelegt worden. Es wiederholt sich an ihm das Schicksal J. B. Richters, dessen Bedeutung für die Stöchiometrie lange Zeit übersehen wurde; Hess selbst hat demselben seinerzeit[1]) die gebührende Stellung angewiesen, indem er die durch Berzelius verschuldete Verwechslung mit Wenzel zurechtstellte. Jetzt ist es wiederum nötig, dass demjenigen, der einem falsch beurteilten und ungenügend gekannten Forscher verspätete Gerechtigkeit hat widerfahren lassen, derselbe Liebesdienst erwiesen werde.

5. **Hess' weitere thermochemischen Arbeiten.** Neben der grundlegenden Aufstellung des Satzes von den constanten Wärmesummen enthalten die Abhandlungen des Begründers der Thermochemie weitere Sätze von ungleichem Wert. Seine allerersten Mitteilungen[2]) bringen die Ankündigung einer Entdeckung, dass die Wärmeentwicklungen vergleichbarer chemischer Vorgänge unter sich in einfachen Verhältnissen stehen sollen; Versuche mit Schwefelsäure und Wasser dienen dazu, diesen Satz zu stützen. Derselbe hat sich in der Folge nicht bewährt, wenn auch wieder in letzter Zeit von dem namhaftesten Forscher in der Thermochemie auf das gelegentliche Stattfinden derartiger Beziehungen hingewiesen wurde; eine allgemeine Thatsache aber, wie Hess auf Grundlage ungenügenden Erfahrungsmaterials angenommen hatte, liegt sicher nicht vor. Auch verschwand die Idee sehr bald sowohl bei Hess, wie bei seinen unmittelbaren Nachfolgern.

Von weit grösserer Bedeutung, wenn auch nicht von vollkommen allgemeiner ist ein zweiter Satz, den Hess aufstellte, der von der

---

[1]) J. pr. Ch. 24, 420. 1841.

[2]) L. A. 31, 79. 1839.

Thermoneutralität.[1]) Derselbe besagt, dass bei der Wechselwirkung neutraler Salze unter Austausch der Säuren und Basen die gesamte Wärmetönung gleich Null sei und hat rein empirischen Charakter. Der Satz ist von ziemlich grosser Allgemeinheit, doch sind Ausnahmen vorhanden, welche beweisen, dass noch wesentliche Teile des Inhaltes eines wirklichen Naturgesetzes unbekannt geblieben sind. Auch hatte Hess schon erkannt, dass die Vergleichbarkeit der Zustände der Salze eine notwendige Bedingung für die Geltung seines Satzes ist; ist diese nicht vorhanden, so treten die entsprechenden Vorgänge aus dem Gebiete der Thermoneutralität heraus. Später wird sich Gelegenheit finden, Inhalt und Bedeutung des Satzes von der Thermoneutralität eingehender zu prüfen.

Die Ursache dieses Verhaltens suchte Hess darin, dass nach seinen Versuchen dieselbe Säure mit verschiedenen Basen gleiche Wärmemengen entwickelt. Der Satz ist in seiner Allgemeinheit falsch; er gilt aber für solche Basen, die sich in ihrem chemischen Verhalten nahe stehen, wie die Alkalien und alkalischen Erden.

6. **Gleichzeitige Forscher.** Nahezu gleichzeitig mit den ersten Mitteilungen von Hess sind die ältesten Arbeiten von Th. Andrews, welche sich zum grossen Teil auf die Salzbildung aus Säuren und Basen beziehen. An Bedeutung stehen sie jenen Forschungen nach. Zuerst in methodischer Hinsicht; während Hess die Rechnung mit Wärmemengen, die durch eine bestimmte Einheit ausgedrückt und auf chemisch äquivalente Mengen bezogen sind, mit Sicherheit handhabt, giebt Andrews seine älteren Daten nur in Form von unmittelbar abgelesenen Temperaturänderungen. Sodann findet sich bei Andrews nicht die Weite der Gesichtspunkte und die Mannigfaltigkeit der Hilfsmittel, welche die Arbeiten des Petersburger Chemikers auszeichnen. Der leitende Gedanke bei Andrews' Forschungen ist, dass analogen Reaktionen häufig gleiche Wärmeentwicklungen entsprechen. So stellt er im Gegensatz zu Hess den Satz auf, dass die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation nur von der Natur der Basen, nicht von der der Säuren abhänge,[2]) ferner, dass bei der Verdrängung einer Basis durch eine andre aus einem Salze, die Natur der Säure dieses Salzes ohne Einfluss auf die Wärmewirkung sei.[3]) Dass beide Erscheinungen (die indessen nicht ohne zahlreiche Ausnahmen sind) sich gegenseitig bedingen, ist Andrews bekannt.

---

[1]) Pogg. 52, 79. 1842.

[2]) Pogg. 54, 208. 1841, ib. 59. 428. 1845.

[3]) Pogg. 66, 31. 1845.

Derselben Ideenrichtung gehören die Bestimmungen der Wärmewirkungen bei der Verdrängung eines Metalls aus seinen Salzen durch ein anderes an,[1]) wobei sich wiederum eine (annähernde) Unabhängigkeit von der Natur der Säure ergab. Ferner fand er (was aus dem Satze von Hess unmittelbar folgt), dass wenn ein Metall C einmal von einem Metall A verdrängt wird, und ein andermal von einem Metalle B, welches seinerseits wieder durch C ausgeschieden wird, die Wärmewirkung der ersten Reaktion gleich der Summe der beiden anderen ist.

Eine spätere Arbeit[2]) bringt eine Reihe von Verbrennungswärmen von einfachen und zusammengesetzten Stoffen im Sauerstoff wie im Chlor von bemerkenswerter Genauigkeit. Die Resultate werden weiter unten in der speziellen Thermochemie ihre Stelle finden.

Etwas später, und beeinflusst durch die Arbeiten von Hess und Andrews erschienen die thermochemischen Untersuchungen von Graham.[3]) Unähnlich den anderen Arbeiten dieses bedeutenden Forschers bedingen diese keinen Fortschritt von Belang. Es sind zahlreiche Messungen über die Lösungswärme von Salzen, sowohl in reinem Wasser wie in Salzlösungen. Es wird allgemein festgestellt, dass der Wärmeverbrauch beim Auflösen um so geringer ist, je konzentrierter die resultierende Lösung ausfällt. Der Einfluss der Temperatur auf die Lösungswärme wird gleichfalls experimentell ermittelt. Doch stehen diese Thatsachen ohne inneren Zusammenhang da und sind nicht zu Schlussfolgerungen allgemeiner Art benutzt. Auch sind die Angaben nicht in vergleichbarem Wärmemass gegeben.

Noch weit geringer ist die Bedeutung einiger Versuche von Abria,[4]) Chodnew[5]) und Grassi,[6]) durch welche der Wissenschaft mehr falsche als richtige Daten zugeführt worden sind, ohne dass allgemeine Fortschritte irgend welcher Art zu verzeichnen wären.

7. **Favre und Silbermann.** Von grösserer Bedeutung als die vorgenannten Arbeiten sind die thermochemischen Untersuchungen von Favre und Silbermann,[7]) die von ersterem bis auf die jüngste Zeit fortgeführt wurden. Diese Forschungen imponieren durch den grossen

---

[1]) L. A. 58, 185. 1848 aus Inst. 16, 203; Pogg. 81, 73 aus Phil. Trans. 1848.

[2]) Pogg. 75, 27. 1848 aus Phil. Mag. (3) 32, 321.

[3]) A. ch. ph. (3) 8, 151. 1843. und ib. 13, 188. 1845.

[4]) A. ch. ph. (3) 12, 167. 1844.

[5]) J. pr. Ch. 28, 116. 1843.

[6]) Journ. de pharm. 8, 170. 1845.

[7]) C. rend. 18; 20; 21; 22; 23; 24; 26; 27; 28; 29; zusammengefasst in A. ch. ph. (3) 34, 357; 36, 1; 37, 406, 1852—1853.

Umfang, in welchem sie angelegt worden sind, sowie durch die bis dahin ungekannte Ausdehnung der experimentellen Hilfsmittel und Sorgfalt ihrer Benutzung. In dieser Beziehung ist durch die genannten Forscher ein Fortschritt bewirkt worden; das Calorimeter für Verbrennungsvorgänge hat durch sie eine Gestalt erhalten, welche von den späteren Thermochemikern meist ohne grosse Veränderungen beibehalten worden ist. Das geschickt erfundene Quecksilbercalorimeter für Reaktionen auf nassem Wege hat sich dagegen als ein trügliches Instrument erwiesen; zahlreiche mit demselben gewonnene Zahlen haben nachträglich erhebliche Berichtigung erfahren.

Was die allgemeinen und theoretischen Fortschritte anlangt, so steht die Interpretation der Versuche nicht ganz auf gleicher Höhe mit ihrer technischen Ausführung. In der Handhabung des von Hess gefundenen Gesetzes der konstanten Wärmesummen, das die Autoren kennen und anwenden, zeigen sie nicht die Sicherheit, welche zur Ausnutzung ihrer Zahlen erforderlich war, wie denn das durch Mayer, Joule und Helmholtz angebahnte Verständnis der quantitativen Wärmephänomene sich nur sehr langsam in Frankreich verbreitete.[1]) So bleiben ihnen manche Thatsachen, so z. B. die schon von Dulong bestimmte grössere Verbrennungswärme der Kohle im Stickoxydul gegenüber der im Sauerstoff, die grössere Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffs gegenüber der seiner Elemente, unklar.

Indessen ist die Anzahl und Bedeutung der von Favre und Silbermann zu Tage geförderten Thatsachen immerhin gross genug, um ihnen einen ehrenvollen Platz in der Geschichte der Thermochemie zu sichern. Sie erkannten die Verschiedenheiten der Verbrennungswärme von Schwefel und Kohlenstoff, die von den allotropen Modifikationen dieser Elemente abhingen, sie konstatierten, dass die Trennung des Sauerstoffs und Stickstoffs im Stickoxydul Wärme hervorbringen muss, ebenso die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff. Sie stellten also zuerst mit Sicherheit fest, dass es Verbindungen giebt, die mit Wärmeverbrauch, und Zersetzungen, welche mit Wärmeentwicklung verbunden sind, während man bis dahin als selbstverständlich angenommen hatte, dass nur das Umgekehrte vorkomme.

In Bezug auf das Hess'sche Gesetz der Thermoneutralität fanden sie die richtige Erklärung. Weder die Annahme von Hess, dass die Neutralisationswärme nur von der Säure, nicht von der Basis abhängig sei,

[1]) Erst 1852, also zehn Jahre nach der Veröffentlichung nahm die Redaktion der Ann. de chim. et de phys. Notiz von den Arbeiten Mayers und Joules.

noch die entgegengesetzte von Andrews, dass die Basis allein die Wärmeentwicklung bestimme, ist zur Geltung des Neutralitätssatzes erforderlich. Was konstant sein muss, sind die Unterschiede der Neutralisationswärmen je zweier Basen mit beliebigen Säuren, und je zweier Säuren mit beliebigen Basen. Die Neutralisationswärmen ordnen sich also, wie viele Eigenschaften binär zusammengesetzter Stoffe in das vielfach gebrauchte Schema

$$\begin{array}{lllll}
A+B & A'+B & A''+B & A'''+B & \ldots \\
A+B' & A'+B' & A''+B' & A'''+B' & \ldots \\
A+B'' & A'+B'' & A''+B'' & A'''+B'' & \ldots \\
A+B''' & A'+B''' & A''+B''' & A'''+B''' & \ldots \\
. & . & . & . & \ldots \\
. & . & . & . & \ldots
\end{array}$$

mit konstanten Unterschieden der senkrechten wie der horizontalen Reihen, wie denn der Satz von der Thermoneutralität nicht mehr aussagt, als dass Gleichungen von der Form

$$f(A+B)+f(A'+B')-f(A+B')-f(A'+B)=0$$

$$\text{oder } f(A+B)-f(A+B')=f(A'+B)-f(A'+B')$$

$$\text{und } f(A+B)-f(A'+B)=f(A+B')-f(A'+B')$$

erfüllt sind, wo $f(A+B)$ u. s. w. die bei der Verbindung der Bestandteile A und B freiwerdende Wärme bezeichnet.

Ausser diesen allgemeinen Thatsachen enthalten die ausgedehnten Abhandlungen der beiden Autoren noch eine sehr grosse Zahl einzelner Messungen von Wärmeentwicklungen bei sehr mannigfaltigen chemischen Vorgängen, sowie zahlreiche Bestimmungen von spezifischen und latenten Wärmen. Leider sind dieselben alle nicht ohne Bedenken zu benutzen, da sie mit Hilfe des Quecksilbercalorimeters gefunden und daher mit gewissen, in ihrer Ursache noch nicht ganz aufgeklärten Unsicherheiten behaftet sind, die sich zuweilen bis auf erhebliche Bruchteile der wahren Werte steigern. Das massenhafte, im dritten Teile dieser Untersuchungen niedergelegte Material hat daher gegenwärtig nur zweifelhaften Wert; seine Benutzung hat zu Zeiten erhebliche und folgenreiche Irrtümer in der Wissenschaft veranlasst.

8. **Thomsens Grundzüge eines thermochemischen Systems.**[1] Der erste Autor, welcher die Ergebnisse der inzwischen begründeten mechanischen Wärmetheorie auf die thermochemischen Erscheinungen anwendete, ist J. Thomsen. Er stellt den ersten Hauptsatz an die Spitze seines Systems; indem er davon ausgeht, dass die Energie (Thomsen

[1] Pogg. 88, 349. 1853; ib. 90, 261. 1853; ib. 91, 83. 1854; ib. 92, 34. 1854.

benutzt die Bezeichnung „thermodynames Äquivalent“) eines gegebenen Körpers unter gleichen Umständen stets denselben Wert hat, zeigt er, dass der Satz von Hess (S. 9) nur eine Folge dieses Energieprinzipes ist. Indem er sich ferner die gesamte chemische Energie eines Stoffes verbraucht und in thermische übergeführt denkt, gelangt er zu der Vorstellung des Energieinhaltes eines Stoffes, seines „thermodynamen Äquivalents“; wenn bei einer chemischen Verbindung Wärme austritt, muss der Energieinhalt um ebensoviel kleiner geworden sein. Die Wärmetönung bei einem chemischen Vorgange ist somit gleich der Energie der beteiligten Stoffe vor der Reaktion vermindert um die nach der Reaktion.

Durch die Benutzung der Ergebnisse der mechanischen Wärmetheorie haben die Grundlagen der Thermochemie, wie man sieht, sich nicht verändert, sie sind nur mittelst Unterordnung unter das allgemeine Energieprinzip klarer und fester geworden. Das ist das wesentliche Verdienst jener ersten Publikation J. Thomsens. Von verhältnismässig geringerem Interesse sind die gleichzeitig mitgeteilten experimentellen Bestimmungen, die sich auf die Lösungs- und Verdünnungswärme einiger Säuren und Basen beziehen, und die daran geknüpfte hypothetische Deduktion einer die Versuche darstellenden Formel.

In einer folgenden Arbeit beschäftigt sich Thomsen mit den Vorgängen der Neutralisation in verdünnten Lösungen, und zeigt, dass sich dabei die Säuren verschieden verhalten. Die starken, wie Schwefel- und Salpetersäure haben einen festen Neutralisationspunkt;[1]) schwache Säuren, Thomsen nennt sie „unvollkommene“, entwickeln in steigenden Mengen auch steigende Wärmequantitäten, die nicht bei einem bestimmten Verhältnis zwischen Säure und Basis plötzlich konstant werden. Ferner weist er nach, wie man die Wärmetönungen dazu benutzen kann, um über die Vorgänge bei der Einwirkung einer Säure auf das Neutralsalz einer anderen etwas zu erfahren, und konstatiert, dass z. B. bei Schwefelsäure und salpetersaurem Natron eine Teilung der Basis zwischen beiden Säuren eintritt, deren Verhältnis von dem Verhältnis der letzteren abhängt. Die schwachen Säuren werden dagegen vollständig verdrängt.

Diese Versuche sind von grosser Bedeutung. Sie bilden den Ausgangspunkt für die Anwendung der Thermochemie auf die Affinitäts-

[1]) Thomsen hat auffallender Weise nicht bemerkt, dass Schwefelsäure auf neutrale Sulfate unter Wärmeabsorption einwirkt, obwohl die Thatsache schon viel früher durch Graham festgestellt war.

probleme, welche in der Folge von Thomsen selbst wie von anderen Autoren in vielseitigster Weise entwickelt worden ist.

Die letzte Abhandlung endlich ruft ein besonderes Interesse hervor durch ein neues Prinzip hypothetischen Charakters, welches in derselben aufgestellt ist. Es lautet: Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet.

Thomsen hat die Begründung dieses Satzes ziemlich allgemein gehalten. Indem er die bei einer chemischen Verbindung entwickelte Wärme als ein Mass der entsprechenden chemischen Kraft ansieht, schliesst er, dass zur Zersetzung der Verbindung eine grössere Kraft erforderlich sei und daher nur solche Vorgänge eine Zerlegung bewirken können, welche ihrerseits mehr Wärme entwickeln, als bei der Zerlegung verbraucht wird.

Thomsen benutzt in der erwähnten Abhandlung sein Prinzip, um aus einer Reihe möglicher Reaktionen diejenigen ausfindig zu machen, welche statthaben müssen. Diejenigen Metalle z. B., deren Oxydationswärme grösser ist, als die Bildungswärme des gasförmigen Wassers, werden durch Wasserdampf oxydiert, diejenigen, deren Bildungswärme die des flüssigen Wassers übertrifft, werden dasselbe zersetzen. Hier kommt schon der bedenkliche Umstand zur Geltung, dass die Änderung des Aggregatzustandes den Sinn der chemischen Reaktion beeinflussen soll. Auch findet Thomsen selbst einige Widersprüche mit der Erfahrung; so sollte nach seinem Prinzip Silber und Quecksilber das Chlorwasserstoffgas zersetzen, was nicht stattfindet.

9. **Untersuchungen von Th. Woods.** Nahezu gleichzeitig mit Thomsens älteren Arbeiten veröffentlichte Th. Woods eine Reihe thermochemischer Untersuchungen,[1]) welche in unabhängiger Weise dieselben Gesichtspunkte zur Geltung brachten, die wir bei Thomsen vorgefunden haben. Er stellt an die Spitze den Satz, dass eine Verbindung bei der Zerlegung ebensoviel Wärme verbrauche, als bei ihrer Bildung frei werde, und nimmt ihn als sein Eigentum in Anspruch. Es muss ihm freilich die Autorschaft dieses Satzes, der sich schon bei Lavoisier und Laplace findet, abgesprochen werden. Auch stützen sich seine Rechnungen viel mehr auf das Hess'sche Prinzip der konstanten Wärmesummen, als auf den erwähnten Satz. Die Arbeiten enthalten weder in den theoretischen Grundlagen noch in den Methoden etwas, was über Hess hinausgeht, mit Ausnahme einer gelegentlichen Benutzung elektri-

---

[1]) Phil. Mag. (4) 2, 268. 1851; ib. 3, 43 und 299; ib. 4, 370. 1852.

scher Ströme für thermochemische Zwecke, und die Anerkennung, welche sie bei den Zeitgenossen fanden,[1]) beweist am besten, wie gründlich Hess' Forschungen schon nach zehn Jahren vergessen waren.

10. **Berthelots drei Prinzipien.** Im Jahre 1865 veröffentlichte M. Berthelot „Recherches de thermochimie"[2]), welche den Anfang einer sehr ausgedehnten Reihe von Publikationen bilden, die der genannte Autor über thermochemische Probleme mitgeteilt hat. Die erste Arbeit enthält noch keine eigenen Experimente; (solche beginnen erst acht Jahre[3]) später), sondern ausschliesslich theoretische Auseinandersetzungen, die sich auf die Arbeiten älterer Forscher, insbesondere Favre und Silbermann stützen.

Als erstes Prinzip wird der Satz aufgestellt, dass der Wärmeeffekt eines chemischen Vorganges (wenn keine äussere Arbeit stattfindet) nur vom Anfangs- und Endzustande des Systems abhänge, und nicht von den Zwischenzuständen. Der Satz von Hess wird hier, wie es schon von Thomsen geschah, als Konsequenz des allgemeinen Energieprinzipes abgeleitet, und zu mannigfaltiger Anwendung gebracht. In ausführlicher und klarer Weise werden die Einflüsse der Aggregatzustände, der äusseren Arbeit, der Temperatur erörtert. Insbesondere wird gezeigt (was zuerst 1858 von Kirchhoff, Pogg. 103, 203 entwickelt wurde), dass die Reaktionswärme sich mit der Temperatur ändere und es wird die Frage gestellt, unter welchen Umständen eine von der Temperatur unabhängige Reaktionswärme eintrete. Unter der Annahme, dass bei höheren Temperaturen die spezifische Wärme aller Gase konstant sei und dem Gesetze von Dulong und Petit gehorche,[4]) berechnet Berthelot die „chaleur atomique de combinaison", der indessen nur ein zweifelhafter hypothetischer Wert zukommt.

In späteren Veröffentlichungen[5]) wird der Energiesatz in zwei Prinzipien gespalten; das eine lautet dahin, dass die Wärmeentwicklung beim chemischen Prozess ein Mass der entsprechenden chemischen und physikalischen Arbeit sei. Dieser Satz enthält die schon von J. R. Mayer formulierte Erkenntnis, dass die chemische Energie den anderen Formen der Energie gleichartig sei und sich in äquivalenter Weise in diese umwandeln lasse. Das zweite Prinzip enthält die Anwendung des

[1]) Jahresber. 1851. 23.

[2]) A. ch. ph. (4) 6, 290. 1865.

[3]) A. ch. ph. 28, 94. 1873.

[4]) Berthelot hat später selbst experimentell erwiesen, dass die Annahme nicht zutreffend ist.

[5]) A. ch. ph. (5) 4. 5. 1875.

allgemeinen Energiesatzes auf chemische Energie und deckt sich mit dem Ausspruch von 1865 und dem Satz von Hess. Dazu tritt aber jetzt ein drittes Prinzip, welches in unzutreffender Analogie mit einem Satze der allgemeinen Mechanik das der grössten Arbeit genannt wird, und welches lautet:

Jede chemische Umwandlung, welche ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie stattfindet, strebt zur Bildung desjenigen Stoffes oder Systems von Stoffen, bei welchem die meiste Wärme entwickelt wird.

Die genaue Besprechung der Bedeutung dieses Prinzipes, welches sich nicht auf die Messung und Beurteilung von chemischen Energiegrössen, sondern auf die Voraussicht der chemischen Vorgänge bezieht, gehört der Verwandtschaftslehre an und wird dort ihre Stelle finden. Hier soll in der Geschichte der Thermochemie auch die Geschichte dieses Gedankens dargelegt werden, und soll der Verwirrung und Verwischung des wahren Thatbestandes, welche hier Platz gegriffen hat, entgegengetreten werden.

Berthelot selbst[1]) bezeichnet als ältestes Datum seines Prinzipes das Jahr 1864. Dasselbe ist von ihm früher[2]) ziemlich eng, und nur für bestimmte Reaktionen gültig gefasst worden, und hat 1875 die allgemeine Form erhalten, bei welcher der Autor inzwischen stehen geblieben ist. Vergleicht man den Inhalt des Berthelot'schen Satzes mit dem von Thomsen 1854 publizierten (S. 18), so findet man beide übereinstimmend, und nur in der Form etwas verschieden. Der eigentliche Autor ist somit unzweifelhaft Thomsen, welchem eine Priorität von zehn Jahren gegen Berthelot zukommt.

Thomsen hat nicht versäumt[3]), Einspruch gegen die von Berthelot behauptete Originalität seines „dritten Prinzips" zu erheben. Berthelot hat[4]) darauf geantwortet, indem er zunächst Thomsens Originalität in Bezug auf den fraglichen Satz anzweifelte, und ihn bis auf Lovoisier und Laplace zurückverlegte. Diese haben indessen nur erklärt, dass die Zersetzung einer Verbindung ebensoviel Wärme verbrauche, wie die Verbindung entwickelt, haben aber keine Äusserung über den Zusammenhang zwischen dem Sinn und Verlauf chemischer Reaktionen und der dabei stattfindenden Wärmeerscheinungen gethan. Eine derartige Idee

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 6. 1875.
[2]) A. ch. ph. (4) 18, 103. 1869.
[3]) B. B. 6, 423. 1873.
[4]) Bull. soc. chim. 19, 485. 1873.

findet sich auch nicht bei Hess, sondern ist thatsächlich erst von Thomsen angeregt worden.

Diesem unbestreitbaren Thatbestand gegenüber verschlägt es wenig, dass Berthelots Ausdruck etwas abweichend von Thomsen lautet: Jeder chemische Vorgang, welcher sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt der Bildung des Stoffes, oder des Systems von Stoffen zu, welches die meiste Wärme entwickelt.

Was Berthelot unzweifelhaft angehört, sind die zahlreichen Auswege, die er gefunden hat, um die Fälle zu erklären, in welchen das sogenannte Prinzip mit den Thatsachen nicht übereinstimmt. Insbesondere in der Annahme einer teilweisen Zerlegung oder Dissociation eines oder mehrerer der beteiligten Stoffe hat er ein nie versagendes Hilfsmittel gewonnen, Wärmeentwicklungen überall zu errechnen, wo unmittelbar Wärmeabsorptionen beobachtet werden.

In Summa steht die Angelegenheit folgendermassen. Thomsen hat zuerst den Satz ausgesprochen, dass die chemischen Reaktionen im Sinne der positiven Wärmeentwicklungen verlaufen. Berthelot hat den gleichen Satz zehn Jahre später — ob unabhängig von Thomsen oder nicht, lässt sich nicht feststellen — aufgenommen und ihn mit der Erfahrung verglichen. Zur Lösung der Widersprüche mit letzterer hat Berthelot eine Hypothese ersonnen und durchgeführt, welche ihm ausschliesslich angehört.

Indessen wird, wie an einer späteren Stelle ausführlich gezeigt werden soll, durch diese Hypothese dem Satze selbst fast aller positive Inhalt genommen. Im übrigen wird sich ergeben, dass die Hypothese zur Erklärung der Thatsachen nicht ausreicht, und dass der Satz selbst in seiner Strenge falsch ist und nur als eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit eine sehr eingeschränkte Geltung hat.

11. **Neuere Forschungen in der Thermochemie.** Im Jahre 1869 begann J. Thomsen eine neue Reihe[1]) von Veröffentlichungen thermochemischen Inhalts, welche bis zur Gegenwart fortgeführt wurden, und soeben durch ihre Zusammenstellung und Verknüpfung in einem vierbändigen Werke[2]) einen Abschluss erfahren haben. Die Arbeiten umfassen in systematischer Folge die Vorgänge der Salzbildung, wobei alle einigermassen wichtigen Säuren und Basen Berücksichtigung erfahren, sodann die Verbindungen der Nichtmetalle untereinander und die Verbindungen der Metalle in ähnlicher Vollständigkeit. Den Ab-

[1]) Pogg. 138, 65. 1869.

[2]) Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1882 bis 1886.

schluss bildet die Bestimmung der Verbrennungs- und Bildungswärmen zahlreicher organischer Stoffe.

Diese Arbeiten stellen, sowohl was die Genauigkeit der Ausführung, als die planmässige Verknüpfung der untersuchten Probleme anlangt, den Höhepunkt der gegenwärtigen Thermochemie dar, und die nachfolgende systematische Darlegung des thatsächlichen Materials wird sich überall auf Thomsens Zahlen, als die sichersten Grundlagen, zu stützen haben. Ich kann deshalb an dieser Stelle davon absehen eine Übersicht über den Inhalt dieser sechszehnjährigen Arbeit zu geben, indem ich auf die folgenden Kapitel verweise.

Im Jahre 1875 hat, wie erwähnt, Berthelot seinerseits experimentelle Arbeiten thermochemischen Inhalts begonnen und sie gleichfalls in rastloser Thätigkeit bis zur Gegenwart fortgeführt. Viele Reaktionen sind von beiden Forschern untersucht worden; es hat sich ergeben, dass gegenwärtig thermochemische Messungen, die zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Apparaten und nach verschiedenen Methoden ausgeführt sind, einen grossen Grad der Übereinstimmung zeigen können. Die gegenseitige Kontrolle der beiden Forscher, verschärft durch gelegentliche Kontroversen über Differenzpunkte, ist der Wissenschaft von grossem Vorteil gewesen und hat die Thermochemie mit einer Fülle Materials versehen, dessen Zuverlässigkeit ungewöhnlich gross ist. Im Allgemeinen lässt die von Berthelot geübte Technik nicht ganz denselben Grad der Genauigkeit zu, welchen Thomsen erreicht; insbesondere hat die Gewohnheit des ersteren, ausschliesslich bei Temperaturen um 18° zu arbeiten seinen Resultaten einen weit höheren Grad der Vergleichbarkeit gegeben, als Berthelot mit seinen regellos zwischen 10° und 20° schwankenden Versuchstemperaturen erreichen kann.

In Bezug auf ihren Inhalt stehen Berthelots Arbeiten in einem charakteristischen Gegensatz zu denen von Thomsen. Während der letzte regelmässig Schritt vor Schritt die thermochemischen Daten für alle wichtigen Stoffe und Reaktionen sammelt, wird der erstere durch seine theoretischen Gesichtspunkte zu Versuchen aus den verschiedensten Gebieten geführt. Insbesondere sind es die Reaktionen der organischen Verbindungen, die er auf thermochemischem Wege verfolgt; er ist der erste, welcher die entsprechenden Wärmetönungen nach Möglichkeit direkt zu messen bestrebt war, anstatt sie aus den Verbrennungswärmen zu berechnen, was häufig nicht ohne bedenkliche Vervielfältigung der unvermeidlichen Versuchsfehler angeht.

Doch auch die Thermochemie der anorganischen Verbindungen verdankt Berthelot manche wesentliche Förderung. Er entdeckte den grossen

Fehler, mit welchem die älteren Bestimmungen der Bildungswärme des Ammoniaks behaftet waren und fand in der Zersetzung des Ammoniumnitrits die Methode, um die Bildungswärmen der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen auf zuverlässigem Wege zu ermitteln. Ein von ihm mit Vorliebe bearbeitetes Problem ist der Zustand der Salze in wässeriger Lösung, und seine zahlreichen Arbeiten darüber haben unsere Kenntnisse wesentlich gefördert.

Bei weitem die meiste Arbeit hat aber Berthelot an den Beweis „seines“ dritten Prinzipes gewendet und eine ungewöhnlich grosse Zahl von Reaktionen unter diesem Gesichtspunkt thermochemisch untersucht. Es ist selbstverständlich, dass die Wissenschaft dadurch, auch abgesehen von der Richtigkeit des Prinzipes, erheblich gefördert worden ist.

Im Jahre 1879 gab Berthelot eine systematische Zusammenstellung seiner Arbeiten unter dem Titel „Essai de mécanique chimique, fondé sur la thermochimie“ [1]) in zwei Bänden heraus, von denen der zweite Band fast ausschliesslich dem Nachweis der Stichhaltigkeit des „dritten Prinzipes“ gewidmet ist. Inzwischen hat er seine Arbeiten unausgesetzt fortgeführt. Seine Messungen bilden den zweiten Hauptbestand unserer thermochemischen Kenntnisse.

Neben diesen beiden Hauptvertretern der gegenwärtigen Thermochemie haben sich in neuerer Zeit noch andere Forscher an den Arbeiten beteiligt. Während Thomsen seine Untersuchungen allein ausführt, hat Berthelot zahlreiche Schüler herangezogen, die in der Folge vielfach ihre Arbeiten allein fortsetzen. Doch ist unter diesen keiner zu nennen, welcher selbständig zur Entwicklung der Thermochemie beigetragen hätte, es sind Berthelots Apparate, die sie benutzen, und seine Ideen, die sie verfolgen. In der Folge sollen sie an passender Stelle Erwähnung finden.

12. **Der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.** Nachdem vorstehend die geschichtliche Entwicklung der Thermochemie dargestellt worden ist, sollen die Grundlagen derselben nochmals dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft gemäss systematisch auseinandergesetzt werden. Als Ausgangspunkt dient die Erkenntnis, dass chemische Vorgänge Energieänderungen der beteiligten Stoffe bedingen. Nun haben wir (vgl. I, 211) die allgemeine Hauptgleichung:

$$dQ = dU + dW$$

in der dQ die aus- oder eingetretene Wärme, dU die Änderung der inneren Energie und dW die äussere Arbeit des betrachteten Systems

---

[1]) Paris, bei Dunod.

bedeutet. Für die Zwecke der Thermochemie kann man das letzte Glied d W meist ohne Fehler fortlassen, weil die bei thermochemisch messbaren Vorgängen geleistete äussere Arbeit meist so geringfügig ist, dass sie in den Versuchsfehlern verschwindet. Daher reduziert sich die Gleichung auf $dQ = dU$ oder integrirt

$$Q = U_2 - U_1$$

wobei U_1 die Energie im Anfangs-, U_2 die im Endzustande und Q die bei dieser Zustandsänderung auftretende oder verbrauchte Wärme bezeichnet. Diese unterscheidet man durch das Vorzeichen, indem man entwickelte oder nach aussen getretene Wärmemengen positiv, verbrauchte oder aufgenommene negativ rechnet.

Den Werth der Grössen U kann man vollständig nie bestimmen, indem man nicht im stande ist, den gesamten Energieinhalt eines Körpers in irgend einem Zustande anzugeben, welcher experimentell zugänglich ist. Daher lässt sich die Gleichung $Q = U_2 - U_1$ auch nicht in ihre einzelnen Werte auflösen. Man kann beliebig viele Beziehungen zwischen den Energiemengen, welche verschiedenen Zuständen eines Systems entsprechen, experimentell ermitteln, und daher beliebig viele Gleichungen von der obigen Form aufstellen, man wird dabei aber nach Entfernung der identischen Gleichungen stets eine Unbekannte U_n mehr haben, als Gleichungen, und die sämmtlichen U-Werte bleiben dadurch ihrer absoluten Grösse nach unbestimmbar.

13. **Der absolute Nullpunkt.** In der Wärmelehre besteht eine ähnliche Schwierigkeit in der Bestimmung des Ausgangspunktes der Temperaturzählung. Man ist über dieselbe bekanntlich in der Weise hinweggekommen, dass man eine beliebige, in gleicher Höhe leicht herzustellende Temperatur als Ausgangspunkt der Zählung annahm und ohne Rücksicht auf den ideellen Widerspruch von demselben aufwärts positive und abwärts negative Grade zählte, obwohl negative Temperaturen keinen physikalischen Sinn besitzen. In der Folge hat sich aus der Betrachtung der Volum- und Druckverhältnisse der Gase bei verschiedenen Temperaturen eine Zählung nach sogenannter absoluter Messung ergeben, indem man den Nullpunkt um 273° C unter den Schmelzpunkt des Eises verlegte (vgl. I, 129). Diese Zählung, welche ursprünglich durch die physikalischen Eigenschaften der Gase veranlasst war, hat sich später durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie als viel tiefer begründet erwiesen, als zunächst abzusehen war; die Erörterung darüber gehört indessen an einen anderen Ort.

Es liegt die Frage nahe, ob nicht für die Energie nach ähnlichen Prinzipien eine Zählung ausführbar wäre. Die Energie eines Gases wie

Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff ist bekanntlich bei konstantem Volum nur von der Masse und der Temperatur abhängig (vgl. I, 215), und zwar beiden proportional; ihre Änderung mit der Temperatur ist die experimentell ermittelbare spezifische Wärme bei konstantem Volum, C_v. Da dieselbe bei den genannten Gasen innerhalb der experimentell erforschten Grenzen von der Temperatur unabhängig ist, so könnte man eine Gleichung von der Form

$$U = m . C_v . T$$

aufstellen, wenn man die fragliche Unabhängigkeit bis zum absoluten Nullpunkt annähme, und hätte auf diese Weise absolute Energiewerte bestimmt.

Nun ist aber die Voraussetzung, dass C_v sich bei absteigender Temperatur nicht ändert, sicher nicht zutreffend. Wir wissen, dass bei genügend niedriger Temperatur die genannten Gase flüssige Form annehmen und dabei erhebliche Wärmemengen abgeben: es liegt das an der Wechselwirkung zwischen den Gasmolekeln (I, 265), welche bei verminderter Bewegungsenergie mehr und mehr in den Vordergrund tritt. Die nach der Gleichung $U = m C_v T$ ermittelten Werte sind daher sicher zu klein.

Ferner könnte man von der annähernden Konstanz der spezifischen Wärmen der Körper im festen Zustande Gebrauch machen, um in derselben Weise absolute Energiegrössen zu ermitteln. Da bei abnehmender Temperatur die spezifische Wärme fester Körper immer gleichfalls abnimmt, so erhielte man Werte, welche ziemlich sicher zu gross ausfallen. Könnte man daher für denselben Stoff beide Methoden benutzen, so hätte man zwei Grenzwerte, zwischen denen die genaue Zahl liegen müsste.

Indessen wäre eine derartige Bestimmung keineswegs von derselben Bedeutung, wie die der absoluten Temperatur. Denn man erhielte doch nur den Wert der calorischen Energie des fraglichen Körpers, diejenigen Energievorräte aber, die er in Folge der chemischen Verwandtschaft zu anderen Stoffen besitzt, müssten unberücksichtigt bleiben. Und dass auch keine Aussicht darauf besteht, diese Grössen kennen zu lernen, geht schon aus ihrer Abhängigkeit von der Gegenwart der anderen Stoffe hervor, ferner daraus, dass wir über die Wirkungen der chemischen Verwandtschaft bei niederen Temperaturen garnichts wissen. Vermutlich haben in der Nähe des absoluten Nullpunktes alle Stoffe zueinander in allen Verhältnissen Verwandtschaft; die Summe der bis dahin angebbaren Energiemengen hängt also von Momenten ab, die sich unserer Kenntnis entziehen.

Zweckmässiger, als die hypothetische Ermittelung absoluter Energiegrössen ist es unzweifelhaft, für diese gleichfalls einen willkürlichen Ausgangspunkt zu wählen; man könnte z. B. die Energie bei 0° gleich Null setzen. Um den chemischen Energieänderungen folgen zu können, wäre weiter festzustellen, dass der Wert Null nur für die unverbundenen Elemente gelten soll; für die gasförmigen Elemente müsste ausserdem ein Normalvolum festgestellt werden. Alsdann könnte man Gleichungen aufstellen, in welchen einzelne Energiegrössen und nicht nur Energieunterschiede auftreten; der Unterschied ist natürlich nur formell.

14. **Einheiten.** Als Wärmeeinheit ist früher (I, 206) die Calorie, die Wärmemenge, durch welche 1 g Wasser von 0° auf 1° erwärmt wird, definiert worden. Für thermochemische Messungen wird dieselbe jedoch streng genommen nie benutzt, weil man solche entweder bei Zimmertemperatur, also etwa um 18° herum ausführt, oder bei 0° im Eiscalorimeter. Im ersten Falle ist die Wärmeeinheit praktisch die zur Erwärmung von 1 g Wasser um 1° in der Nähe von 18° erforderliche Wärmemenge, die von der oben definierten im Verhältnis der entsprechenden spezifischen Wärmen verschieden ist, im zweiten Falle bedient man sich zur Graduirung des Calorimeters fast immer der Wärmemenge, welche 1 g Wasser zwischen 100° und 0° abgiebt, und nennt den hundertsten Teil davon ein Calorie. Die Unsicherheit, welche über den ersten Wert besteht, ist nicht gering, jedenfalls grösser als die sonst bei thermochemischen Messungen zu erwartenden Fehler, da die spezifische Wärme des Wassers (vgl. I, 588) in der Nähe von 0° wahrscheinlich starke Änderungen mit der Temperatur erfährt. Der Unterschied der spezifischen Wärme zwischen 0° und 7° und zwischen 15° bis 18° beträgt etwa 1·5 Prozent nach Velten, und nach dem Gange der Zahlen zu schliessen, ist die Calorie nach der gewöhnlichen Definition (0° — 1°) mindestens fünf Proz. grösser als die in der Nähe von 18° gemessene.

Dagegen stimmt die eiscalorimetrische Calorie, der hundertste Teil der zwischen 100° und 0° abgegebenen Wärmemenge, annähernd mit der bei 18° gemessenen überein. Aus der Interpolationsformel Veltens, welche nach ihm bis auf 0·2 Proz. die Versuchsresultate darstellt, beträgt die spezifische Wärme bei 18° 0·9808 und die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 100° 0·9793. Eine Beziehung dieser Calorie auf die klassische ist gleichfalls zur Zeit noch nicht ausführbar.

Diese Erörterungen zeigen, wie wenig die Experimentalforscher sich um die theoretische Definition der Calorie gekümmert haben, und wie recht sie daran thaten. Die Wärmekapazität des Wassers zwischen 0°

und 1° macht der Messung grössere Schwierigkeiten, als bei irgend einer anderen Temperatur, und der Wert der Einheit wird bei dem jeweiligen Stande der Wissenschaft immer ungenauer bestimmt sein, als die calorimetrischen Messungen selbst, welche nicht an diese unbequeme Temperatur geknüpft sind. Ich komme daher an dieser Stelle wiederum auf den ursprünglich von Schuller und Wartha[1]) ausgegangenen Vorschlag zurück (vgl. I, 589) als Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge anzunehmen, welche 1 g Wasser zwischen dem Siede- und dem Gefrierpunkte abgiebt. Dieselbe ist, wie schon erwähnt, fast genau 100 mal grösser, als die bei 18° gemessene praktische Calorie und eignet sich zur Darstellung thermochemischer Ergebnisse um so besser, als die gewöhnliche Calorie eine zu kleine Einheit für die gegenwärtig erreichbare Genauigkeit ist.

Ich verkenne nicht, dass es misslich ist, zu den beiden gegenwärtig im Gebrauch befindlichen Calorien, der gewöhnlichen und der von Berthelot eingeführten und vielfach als bequemer angenommenen tausendmal grösseren „grossen Calorie" noch eine dritte, hundertmal grössere in Anwendung zu bringen. Doch ist in der That für die grosse Calorie kein anderer Grund angeführt worden, als dass die rationelle kleine Calorie zu klein ist. Lässt sich also für eine grössere Calorie eine rationelle Begründung finden, so hat sie alsbald den Vorzug vor den anderen.

Um die neue Calorie bequem von den älteren zu unterscheiden, will ich für sie den grossen griechischen Buchstaben K einführen; für die gewöhnliche kleine Calorie dient das Zeichen cal., für die 1000 mal grössere Berthelots das Zeichen Cal., die seit langem im Gebrauch sind.

Was die übrigen thermochemischen Einheiten anlangt, so bezieht man die entwickelten oder verbrauchten Wärmen seit Hess auf Gewichtsmengen, welche im Verhältnis der Formelgewichte stehen. Mit dem Wechsel der Einheit der letzteren hat auch die der ersteren sich geändert; dazu kamen mancherlei willkürliche und zufällige Bestimmungen seitens der verschiedenen Forscher. Gegenwärtig besteht in dieser Beziehung eine vollständige Übereinstimmung; man bezieht ausnahmelos die Wärmemengen auf die in Grammen ausgedrückten Formelgewichte, indem man das des Wasserstoffs, $H = 1$ setzt.

15. **Thermochemische Formeln.** Auf Grundlage der vorstehenden Überlegungen und Definitionen kann man eine thermochemische Formelsprache entwickeln, welche die Energiebeziehungen kurz und für Rechnungen geeignet darstellen lässt.

---

[1]) Wied. 2, 364. 1877.

Wenn man die chemischen Zeichen der Elemente und Verbindungen nicht nur qualitativ die Natur und quantitativ die relativen Atomgewichte der Stoffe ausdrücken lässt, sondern ihnen die weitere Bedeutung beilegt, dass sie die gesamte Energie (ausgedrückt in Calorien und bezogen auf ein Gramm-Formelgewicht) des bezeichneten Körpers darstellen sollen, so kann man Gleichungen bilden, wie z. B. die folgende

$$Pb + J^2 = PbJ^2 + 398\,K$$

d. h. die innere Energie von 206·9 g Blei und 126·9 g Jod beträgt ebensoviel, wie die von 333·8 g Jodblei plus 398 Calorieen. Eine derartige Gleichung enthält nichts Hypothetisches, sondern ist einfach der Ausdruck eines thermochemischen Experiments.

Wollte man, wie oben angedeutet wurde, als Ausgangspunkt der Zählungen diejenigen Energiemengen nehmen, welche die freien Elemente besitzen, so würden die Energiegrössen Pb und J^2 gleich Null zu setzen sein, und die Gleichung erhielte die Form $0 = PbJ^2 + 398\,K$ oder $PbJ^2 = -398\,K$, d. h. 333·8 g Jodblei enthalten 398 K weniger Energie, als ihre Elementarbestandteile,

Bei einem derartigen Formelausdruck ist nun aber in Betracht zu ziehen, dass die Energie ausser von der Natur und Menge des Stoffes noch von seinem Zustande, insbesondere von seiner Temperatur und seiner Aggregatform abhängt. Die thermochemischen Messungen beziehen sich fast ausschliesslich auf Zimmertemperaturen, rund 18° C, man kann also festsetzen, dass diese gemeint ist, wenn sich kein weiteres Zeichen an der Formel befindet. Eine andere Temperatur kann man an den Fuss der fraglichen Formelbuchstaben schreiben, am besten in Klammern, um einer Verwechselung mit der Atomzahl vorzubeugen. Letztere erhält zweckmässig ihren Platz an der Stelle des Exponenten. So würde die Gleichung

$$Cu_{(100)} = Cu_{(0)} + 6 \cdot 0\,K$$

besagen, dass 63·3 g Kupfer von 100° C 6·0 Calorieen Energie mehr enthalten, als dieselbe Kupfermenge bei 0° C.

Den Aggregatzustand schlage ich vor, durch verschiedene Form der Buchstaben darzustellen. Da bei thermochemischen Versuchen Flüssigkeiten die Hauptrolle spielen, so sollen ihnen die gewöhnlichen Buchstaben vorbehalten bleiben. Feste Körper werden durch Balkenschrift, gasförmige durch Cursivschrift gekennzeichnet. Darnach bedeutet die Gleichung

$$H^2O_{(0)} - \mathbf{H^2O}_{(0)} = 14 \cdot 4\,K$$

dass bei der Umwandlung des flüssigen Wassers in Eis auf je 18 g ein

Energieaustritt von 14·4 Calorieen stattfindet, dass mit anderen Worten die latente Wärme des Eises 14·4 Cal. pro Formelgewicht beträgt. Ähnlich giebt die Gleichung

$$H^2 O_{(100)} = \mathrm{H^2 O_{(100)}} + 96 \cdot 7\, K$$

zu erkennen, dass die latente Dampfwärme des Wassers bei 100° 96·7 Calorieen für 18 g ist.

Dass in solchen Formelgleichungen die einzelnen Glieder unter Wechsel des Vorzeichens von einer Seite auf die andere gebracht werden dürfen, bedarf kaum der Erwähnung.

Ein besonders häufig vorkommender Fall ist der, dass die reagirenden Stoffe in so viel Wasser gelöst sind, dass ein weiterer Zusatz von Wasser keinerlei Wärmewirkung mehr hervorbringt. Nach Thomsens Vorgang soll dies durch das Zeichen Aq (Aqua) hinter der Formel des fraglichen Stoffes angedeutet werden.

Die Rechnung mit diesem Zeichen erinnert einigermassen an die mit Unendlich, ∞. Denn da nach der Voraussetzung die Gleichung

$$\mathrm{M.\,Aq + n\,H^2\,O = M.\,(Aq + n\,H^2\,O) = M.\,Aq}$$

erfüllt ist, indem der Zusatz von Wasser ($\mathrm{n\,H^2\,O}$) zur verdünnten Lösung des Stoffes M in Wasser keine Energieveränderung mit sich bringt, so kann man in den Gleichungen, wo erforderlich, begrenzte Wassermengen gegen Aq verschwinden lassen, und ebenso für Aq nötigenfalls $\mathrm{Aq + n\,H^2O}$ setzen, ohne einen Fehler zu begehen.

Es handle sich z. B. um eine Salzbildung aus Säure und Basis in verdünnter Lösung, welche streng genommen geschrieben werden müsste

$$\mathrm{KOH.\,Aq + H\,Cl.\,Aq = K\,Cl.\,(Aq + Aq + H_2\,O)} + 137\,K.$$

Statt dessen kann man schreiben, und schreibt stets

$$\mathrm{KOH.\,Aq + H\,Cl.\,Aq = K\,Cl.\,Aq.} + 137\,K.$$

weil nach der Voraussetzung die Vermischung der verdünnten Chlorkaliumlösung mit weiterem Wasser keine thermische Wirkung hervorbringt.

Es muss indessen hervorgehoben werden, dass es sich hier nur um eine praktische Erleichterung handelt. Es ist nicht anzunehmen, dass die gemachte Voraussetzung, eine weitere Verdünnung bringe keine Energieänderungen mehr hervor, jemals in aller Strenge erfüllt ist; im Gegenteil lässt eine sorgfältige Prüfung der Thatsachen nur den Schluss zu, dass die Energieänderungen durch Wasserzusatz zwar meist andauernd kleiner werden und sich asymptotisch der Null nähern, diesen Wert aber erst bei unendlicher Verdünnung erreichen. Natürlich hört längst vor-

her die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung, damit aber auch gleichzeitig meist die Notwendigkeit der Beachtung auf, da die übrig bleibenden Werte unterhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler liegen und ihre Berücksichtigung die erhaltenen Zahlen nicht genauer machen würde.

16. **Indirekte Bestimmungen.** Die Formelgleichungen der Energiewerte sind besonders nützlich, wenn es sich um die Berechnung von Vorgängen handelt, die keine direkte calorimetrische Messung gestatten. Die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Kohlenoxyds aus Kohlenstoff und Sauerstoff z. B ist der unmittelbaren Messung nicht zugänglich, wohl aber kann man die Bildungswärme der Kohlensäure aus den Elementen, sowie die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu Kohlensäure messen.

Bildet man die Gleichungen

$$\mathrm{C} + 2O = CO_2 + 970\,K$$
$$CO + O = CO_2 + 680\,K$$

und subtrahiert, so kommt

$$\mathrm{C} + O = CO + 290\,K$$

d. h. die Bildungswärme des Kohlenoxyds aus den Elementen beträgt 290 *K*.

Die eben an einem Beispiele erläuterte Methode der indirekten Bestimmungen von Wärmetönungen[1]) ist von allgemeinster Bedeutung und sehr wichtig. Sie gründet sich auf den Satz, dass Energiegrössen durch den augenblicklichen Zustand des Systems eindeutig bestimmt sind und sich unbeschränkt addieren und subtrahieren lassen, und ist, wie erwähnt, zuerst von Hess gefunden und benutzt worden. Ihre Anwendbarkeit ist eine sehr ausgedehnte; die entsprechenden Rechnungen sind häufig viel verwickelter, als in dem vorstehenden Beispiel, lassen sich aber stets auf die Addition oder Subtraktion einer solchen Anzahl Gleichungen zurückführen, als Bestimmungen zur Erlangung des gewünschten Wertes erforderlich sind.

So bestimmte z. B. Thomsen die Bildungswärme der gasförmigen Jodwasserstoffsäure, indem er eine wässerige Lösung von Jodkalium durch gasförmiges Chlor zersetzte. Die entsprechende Gleichung lautet

$$(-)\ 2\,\mathrm{KJ.Aq} + Cl^2 = 2\,\mathrm{KCl.Aq} + \mathrm{J}^2 + 2 \times 262\,K \quad (1)$$

während der Wert x in der Gleichung

[1]) Ich gebrauche diesen Ausdruck nach dem Vorgange J. Thomsens, um sowohl Wärmeentwicklung wie Wärmeabsorption zu bezeichnen.

$$H^2 + J^2 = 2\,HJ + x\,K$$

gesucht wird. Um nun die anderen Energiewerte aus der ersten Gleichung zu eliminieren und die gewünschten einzuführen, benutzte er folgende Gleichungen, welche sämtlich direkte Bestimmungen darstellen

$$(-)\quad 2\,\mathrm{HJ.Aq} + 2\,\mathrm{KOH.Aq} = 2\,\mathrm{KJ.Aq} + 2 \times 137\,K \quad (2)$$
$$(+)\quad 2\,\mathrm{HCl.Aq} + 2\,\mathrm{KOH\,Aq} = 2\,\mathrm{KCl\,Aq} + 2 \times 137\,K \quad (3)$$
$$(-)\quad 2\,HJ + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{HJ.Aq} + 2 \times 192\,K \quad (4)$$
$$(+)\quad 2\,HCl + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{HCl.Aq} + 2 \times 173\,K \quad (5)$$
$$(+)\quad H^2 + Cl^2 = 2\,HCl + 2 \times 220\,K \quad (6)$$

Wenn man die sechs Gleichungen nach Multiplikation mit dem in Klammern vorgesetzten Zeichen addiert, so heben sich sämtliche fremden Energiewerte heraus, und man erhält

$$H^2 + J^2 = 2\,HJ - 2 \times 61\,K$$

als Bildungswärme der gasförmigen Jodwasserstoffsäure aus den Elementen. Dieselbe ist also negativ, es findet bei der Verbindung der beiden Elemente ein Eintritt von Energie statt.

Die eben ausgeführte Rechnung hat folgenden Sinn. Da die Wärmetönung bei der Zersetzung des Jodwasserstoffs der bei seiner Bildung nach Umkehrung des Vorzeichens gleich ist, so gehen wir von fertigem gasförmigem Jodwasserstoff aus. Um denselben in seine Elemente zu zerlegen, lassen wir ihn von Wasser absorbieren, wobei nach Gl (4) 192 K frei werden. Die wässerige Lösung neutralisieren wir mit Kalilösung (2), wodurch weitere 137 K entwickelt werden, zerlegen die Jodkaliumlösung mit Chlor (1), wobei noch 262 K auftreten; die gesamte Wärmeproduktion beträgt daher 591 K. Dadurch sind wir zu freiem Jod gelangt; um auch den Wasserstoff des Jodwasserstoffs in freiem Zustande zu haben, denken wir uns die Lösung von Chlorkalium, die bei der Einwirkung des Chlors auf die Jodkaliumlösung entstanden ist, in eine Lösung von Kali und eine solche von Chlorwasserstoff gespalten. Dazu würden 137 K verbraucht werden, denn bei der Verbindung der beiden wird so viel Wärme frei (3). Die wässerige Salzsäure soll weiter in Wasser und Chlorwasserstoff getrennt werden, was einem Wärmeverbrauch von 173 K entspricht (5), und endlich muss der Chlorwasserstoff in seine Elemente gespalten werden, wozu 220 K nötig sind (6). Zieht man die Summe der drei letzten Werte, welche den erforderlichen Verbrauch von Wärme darstellen, 530 K, von 591 K ab, so folgt als Wärmetönung bei der Spaltung des Jodwasserstoffes in seine Elemente $+ 61\,K$, als Bildungswärme desselben also $- 61\,K$, wie oben berechnet.

Es muss betont werden, dass die Hilfsstoffe, Wasser, Chlorgas und Kalilösung nach Durchlaufung des ganzen Vorganges wieder unverändert erscheinen. Diese Bedingung muss jedesmal erfüllt sein, da sonst das Resultat um die Wärmemenge falsch wird, welche zur Ueberführung der Hilfsstoffe aus ihrem anfänglichen in den endlichen Zustand erforderlich ist. Die oben mitgeteilte Rechnungsweise ist ein zuverlässiges Hilfsmittel, um die Erfüllung der Bedingung zu kontrollieren, da anders nicht die eingeführten fremden Energiegrössen eliminiert werden können. Sie giebt gleichzeitig an, welche Bestimmungen noch zum vollständigen Abschluss erforderlich sind.

17. **Spezielle Fälle. Temperatur.** Der Energiesatz und die aus ihm abgeleitete Rechenmethode haben in der Thermochemie ungemein ausgedehnte und mannigfaltige Anwendungen, die sich indessen alle auf dasselbe Schema zurückführen lassen. Von besonderen Fällen sei hier der Einfluss der Temperatur auf die Wärmetönung erwähnt. Derselbe ist zuerst von Kirchhoff formuliert worden[1]; einzelne Anwendungen haben später Person, Pfaundler, Berthelot und andere gemacht.

Ist c die spezifische Wärme irgend eines Stoffes M, die wir zunächst als unabhängig von der Temperatur annehmen wollen, m sein Formelgewicht, so gilt die Energiegleichung

$$M_{(t'')} = M_{(t')} + mc\,(t'' - t').$$

Haben wir also für irgend einen chemischen Vorgang

$$M'_{(t')} + M''_{(t')} = M_{(t')} + Q$$

wo M' und M'' die zusammenwirkenden Stoffe, M das Produkt bedeutet, so können wir für jedes $M_{(t')}$ einen entsprechenden Wert aus der ersten Gleichung einführen und erhalten

$$M'_{(t'')} - m'c'(t''-t') + M''_{(t'')} - m''c''(t''-t') = M_{(t'')} - mc\,(t''-t') + Q$$

oder zusammengezogen

$$M'_{(t'')} + M''_{(t'')} = M_{(t'')} + Q + (m'c' + m''c'' - mc)\,(t'' - t').$$

Nennen wir, wie früher, die Produkte von spezifischer Wärme und Molekulargewicht m c die Molekularwärme, so kann man sagen: die Wärmetönung bei einer beliebigen Temperatur t'' wird aus der bei der Temperatur t' beobachteten erhalten, wenn man zu derselben das Produkt aus dem Unterschiede der Molekularwärme der Stoffe vor und nach der Reaktion und dem Temperaturunterschiede hinzufügt. Natürlich kann diese Gleichung auf beliebig viele Stoffe erweitert werden; das additive

[1] Pogg. 109, 204. 1854.

Glied erhält dann die Form ($\Sigma m'c' - \Sigma m c$) ($t'' - t'$), wo $\Sigma m'c'$ die Summe aller Molekularwärmen vor, $\Sigma m c$ dieselben nach der Reaktion ausdrückt. Ist die Annahme einer Unabhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur unzulässig, so ist entweder die mittlere spezifische Wärme für das benutzte Temperaturinterwall einzuführen, oder die wahre spezifische Wärme muss als Funktion der Temperatur bekannt sein, und an Stelle der Produkte $m c (t'' - t')$ treten Integrale $m \int_{t_1}^{t_2} c\, d\, t$.

In ähnlicher einfacher Weise erledigen sich alle derartigen auf Energiegrössen bezüglichen Fragen. Die einzelnen Anwendungen enthalten so wenig besonderes, dass es überflüssig wäre, sie abgesehen von den bestimmten Anwendungen allgemein zu besprechen. Wer sich dafür interessiert, findet in Berthelots Mécanique chimique ein halbes Hundert „Theoreme" solcher Art ausführlich entwickelt.

Man hat früher ähnliche Rechnungen oft verwickelter als nötig dargestellt, indem man Kreisprozesse oder Reaktionsreihen mit gleichem Anfangs- und Endzustande und verschiedenen Reaktionswegen aufstellte u. dergl. Ich benutze seit sechs Jahren in meinen Vorlesungen die vorstehend entwickelte Bezeichnungsweise und habe Grund, sie für zweckmässig zu halten, denn sie hat vor allen bisher gebrauchten den Vorzug, die oft recht verwickelten Reaktionsketten unter ein strenges und eindeutiges Schema zu bringen, und dadurch den Rechner vor Denkfehlern zu schützen.

18. **Arbeit äusserer Kräfte.** Bereits im ersten Bande (S. 210) ist der Zahlenwert des Verhältnisses zwischen mechanischen und calorimetrischen Einheiten angegeben worden. Die Arbeit, welche erforderlich ist, um ein Gramm der Schwere entgegen um ein Centimeter zu heben, ist äquivalent $\frac{1}{42300}$ der Wärmemenge, durch welche ein Gramm Wasser um 1^0 C. erwärmt wird. Schon hieraus ist zu ersehen, dass die mechanische Arbeit im Wärmemass kleine Werte enthält, und die genaue Berechnung zeigt das noch deutlicher.

Fast die einzige Form mechanischer Arbeit, die in der Thermochemie in Betracht kommt, ist die Überwindung eines gleichförmigen normalen Oberflächendrucks, wie er durch die Atmosphäre ausgeübt wird. Ist p dieser Druck und d v die Änderung des Volums, welche unter demselben stattfindet, so ist p d v die entsprechende mechanische Arbeit und $\frac{1}{42300}$ p d v der entsprechende Wärmewert. Die Formel er-

giebt sich leicht, wenn man irgend ein Volum einer Flüssigkeit oder eines Gases in einem Cylinder von einem Quadratcentimeter Querschnitt durch einen beweglichen Stempel abgeschlossen denkt. Findet dann eine Ausdehnung statt, so wird der Stempel um eine Höhe ds gehoben, über welche der Druck p zurückgeschoben wird; die Arbeit ist daher $p\,ds$. Nun ist die Strecke ds numerisch gleich dem Volum dv, da der Querschnitt gleich eins ist, die Arbeit ist daher auch gleich $p\,dv$. Für beliebig gestaltete und beliebig sich ausdehnende Körper lehrt eine leichte geometrische Betrachtung[1]), dass ein gleicher Ausdruck giltig ist, da die Bewegung der Oberfläche bei gleicher Änderung des Volums um so geringer ist, je grösser diese wird; beide sind umgekehrt proportional, ihr Produkt konstant. Da der Druck der Oberfläche proportional ist, so ist das Produkt desselben mit der Strecke, durch welche die Oberfläche sich bewegt hat, also die Arbeit, auch proportional der Änderung des Volums und das Produkt der letzteren mit dem Druck auf der Flächeneinheit giebt die Arbeit.

Der gewöhnliche Atmosphärendruck (76 cm Quecksilber) ist gleich 1033 Gravitationseinheiten, da eine Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 qcm Querschnitt 1033 g wiegt. Einer Volumänderung von einem Cubikcentimeter entspricht daher, da $p = 1033$ und $dv = 1$ ist, eine Wärmemenge von $\frac{1033}{42355} = 0{\cdot}02439$ kleinen Calorien.

Für die Zwecke der Thermochemie lässt sich die Rechnung noch etwas weiter führen. Da in derselben die Daten stets auf Gramm-Molekulargewichte der reagierenden Stoffe bezogen werden, und die Volumänderungen nur bei Gasen so gross sind, dass sie in Betracht kommen, ist es zweckmässig, zu bestimmen, welche Arbeitsmenge bei der Entstehung der einem Gramm-Molekulargewicht entsprechenden Gasmenge verbraucht wird. Diese Arbeit ist von der Natur des Gases unabhängig, weil z. B. das Volum von 32 g Sauerstoff (O^2) gleich dem von 2 g Wasserstoff (H^2) oder 18 g Methan (CH^4) u. s. w. ist; es ist ferner vom Druck unabhängig, da für Gase die Beziehung $pv = RT$ (I, 129) gilt, also bei konstanter Temperatur das Produkt pv, welches die gesuchte Arbeit darstellt, konstant ist, welchen Wert auch p haben mag. Dagegen ist das Produkt proportional der absoluten Temperatur.

Um den numerischen Wert zu finden, erinnern wir uns, dass 1 g Sauerstoff bei 0° und 76 cm Druck das Volum 699·39 ccm einnimmt (I, 131); für 32 g Sauerstoff ist diese Zahl noch mit 32 zu multiplizieren.

---

[1]) Vgl. z. B. Clausius. mech. Wärmetheorie.

Ferner ist $RT = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$, also bei 0^0 $RT = p_0 v_0$. Um von den mechanischen Einheiten auf Wärmeeinheiten überzugehen, ist schliesslich noch das Produkt mit dem mechanischen Wärmeäquivalent, 42355 nach Joule, zu dividieren. Bei 0^0 C wird also

$$p v = p_0 v_0 = \frac{1033 \times 32 \times 699 \cdot 39}{42355} = 545 \cdot 8 \text{ cal.} = 5 \cdot 458\, K.$$

Für andere Temperaturen ist dieser Wert mit dem Faktor $(1 + 0 \cdot 00367\, t)$ zu multiplizieren.

Jedesmal also, wenn ein Molekulargewicht eines Gases bei t^0 entsteht, oder verschwindet, werden $5 \cdot 458 (1 + 0 \cdot 00367\, t) K$ verbraucht oder entwickelt.

Streng genommen ist die fragliche Zahl etwas kleiner, weil nicht das ganze Gasvolum auftritt, sondern nur der Unterschied zwischen dem des festen oder flüssigen und des gasförmigen Körpers. Doch ist das erstere ein so kleiner Bruchteil des anderen (um ein Tausendstel), dass praktisch der Unterschied nicht von Belang ist, um so mehr, als der ganze Wert nur einen kleinen Bruchteil der gesamten, durch den chemischen Vorgang entwickelten Wärme auszumachen pflegt.

19. **Die Bildungswärme.** Von den Reaktionswärmen hat man einer Gruppe von jeher besondere Beachtung geschenkt; es sind diejenigen, welche sich auf die Verbindungen von den freien Elementen aus beziehen. Man nennt sie speziell Bildungswärmen und versteht darunter diejenigen Wärmemengen, welche frei werden, wenn sich die Elemente zur fraglichen Verbindung vereinigen. Wir sind bereits oben (S. 28) zu einem entsprechenden Ausdruck gelangt, indem wir die Energie der freien Elemente willkürlich gleich Null setzten; wir erhielten dann Gleichungen von der Form

$$\mathbf{Pb\,J^2} + 398\, K = 0.$$

Der Wert 398 K ist nun nichts, als die Bildungswärme des Jodbleies in dem bezeichneten Sinne. Es muss beachtet werden, dass man gewohnt ist Bildungswärmen positiv zu rechnen, wenn beim Verbindungsvorgang Wärme frei wird und umgekehrt; ersteres findet beim Jodblei statt. Bringt man die obige Gleichung auf die Form

$$\mathbf{Pb\,J^2} = -398\, K$$

so ist ersichtlich, dass man in Energiegleichungen die Formel der Verbindungen durch die Bildungswärme substituieren kann, aber unter Umkehrung des Zeichens.

Eine derartige Substitution wird sehr häufig vorgenommen, da sie in besonders bequemer Weise Reaktionen zu berechnen gestattet. Man

braucht eben nur die Formelausdrücke der Energiegleichung durch die Bildungswärmen (mit umgekehrtem Zeichen) zu ersetzen, um auf kürzestem Wege unbekannte Bildungs- wie Reaktionswärmen zu berechnen.

Sei z. B. die Wärmemenge zu berechnen, welche bei der Zerlegung des Chlormagnesiums mit Natrium entwickelt wird, so setzen wir

$$\mathbf{Mg\,Cl^2 + 2\,Na = 2\,Na\,Cl + Mg} + x\,K.$$

Nun ist die Bildungswärme vom Chlormagnesium 1510 *K*, die von zwei Atomen Chlornatrium 3908 *K*. Machen wir die Substitution, wobei 2 Na und Mg als freie Elemente gleich Null zu setzen sind, so folgt

$$-1510 = -3908 + x\;;\; x = 2398\,K.$$

Wenn wir die wirklich gemessenen Energieunterschiede zu dieser Rechnung hätten benutzen wollen, so wäre dazu erforderlich gewesen:

1) Die Reaktionswärme $Na + H^2O = NaOH + H$
2) Die Neutralisationswärme $NaOH + HCl$
3) Die Lösungswärme des Chlornatriums
4) Die Reaktionswärme $Mg + 2\,HCl = MgCl^2 + 2\,H$
5) Die Bildungswärme der Salzsäure
6) Die Bildungswärme des Wassers
7) Die Lösungswärme des Chlormagnesiums.

Man sieht daraus, wie sehr die Benutzung der Bildungswärme die Rechnung abkürzt. Thatsächlich sind alle die angedeuteten Messungen erforderlich gewesen, um die Bildungswärme selbst zu ermitteln; die Benutzung der letzteren gestattet aber, diese Einzelheiten ein für alle Mal abzuthun und die Rechnung auf ihre kürzeste Form zu bringen.

In Worten lautet die Regel: Um die Wärmemenge, welche bei einer Reaktion auftritt, zu finden, zieht man die Summe der Bildungswärmen der Ausgangsstoffe von der Summe der Bildungswärmen der Produkte ab.

Auf ähnliche Weise kann man unbekannte Bildungswärmen berechnen, wenn man den fraglichen Stoff als Glied in einer Energiegleichung hat, in der die Bildungswärmen der übrigen Stoffe bekannt sind. Es handele sich z. B. um die Bildungswärme des übermangansauren Kalis. Bei der Reduktion derselben durch Zinnchlorür ergab sich

$$\underset{2x}{2\,K\,Mn\,O^4\,Aq} + \underset{4057}{5\,Sn\,Cl.^2}\;\underset{6290}{16\,H\,Cl.\,Aq} = \underset{7859}{5\,Sn\,Cl^4\,Aq} + \underset{2023}{2\,K\,Cl\,Aq} +$$

$$\underset{2500}{2\,Mn\,Cl^2\,Aq} + \underset{5469}{8\,H^2\,O} + 3867\,K.$$

Setzt man die unter den einzelnen Formeln angegebenen Bildungswärmen mit umgekehrtem Zeichen ein, so folgt

$$x = 1849\,K.$$

Die Berechnung aus den Einzelmessungen würde hier etwa zwanzig Gleichungen beanspruchen.

20. **Andere thermochemische Bezeichnungsweisen.** Die vorstehend entwickelte Methode, die Resultate thermochemischer Versuche auszudrücken, ist von den Forschern auf diesem Gebiete zwar gelegentlich angedeutet, nie aber systematisch entwickelt worden. Ich stehe nicht an, das für eine der Ursachen zu halten, warum die Thermochemie bisher noch so wenig Gemeingut der Chemiker geworden ist. Denn jede etwas zusammengesetzte thermochemische Rechnung konnte nach den bisherigen Formeln nicht auf Grundlage eines einfachen, unzweideutigen Schemas entwickelt werden, sondern erforderte eine sorgfältige Detaillierung der einzelnen Schritte, welche das Verständnis wesentlich erschwert. Indessen ist es erforderlich, die bisher üblichen Bezeichnungsweisen kennen zu lernen.

Julius Thomsen bedient sich in seinen ausgedehnten Abhandlungen einer von ihm erfundenen Zeichensprache,[1]) welche den Vorzug grösster Kürze besitzt. Er schreibt diejenigen Stoffe, deren Wechselwirkung thermisch charakterisiert werden soll, durch Kommas getrennt, neben einander, schliesst alles in Klammern und verbindet diesen Ausdruck durch ein Gleichheitszeichen mit dem entsprechenden Zahlenwert in Calorien. So bedeutet

$$(H, Cl) = 22001 \text{ cal.},$$

dass 1 g Wasserstoff mit 35·46 g Chlor verbunden 22001 kleine Calorieen entwickelt. Ähnlich giebt

$$(H\,J\,Aq, O^3) = 42626 \text{ cal.}$$

an, dass eine wässerige Lösung von Jodwasserstoff bei der Oxydation durch freien Sauerstoff zu Jodsäure 42626 cal. entwickeln würde.

Diese Formulierung hat neben dem Vorzug der Kürze den Nachteil, dass zwar die reagierenden Stoffe namhaft gemacht sind, nicht aber das Produkt der Reaktion. Letzteres muss aus den Angaben erraten werden, was freilich in den meisten Fällen ohne Schwierigkeit oder Zweideutigkeit möglich ist. Doch kommen auch Fälle vor, wo das Verfahren versagt, wie z. B. $(Sb\,Cl^3, Aq) = 8010$ cal., wo man nicht absehen kann, was sich bei der Zersetzung des Antimonchlorürs durch

[1]) Pogg. 88, 354. 1853.

Wasser bildet, ob Oxychlorid oder Hydroxyd. Thomsen charakterisiert derartige Fälle, indem er das Komma durch ein Kolon ersetzt, ($SbCl^3$:Aq), doch wird dadurch die Unsicherheit nicht aufgehoben und es bedarf ergänzender Angaben.

Schwerer wiegt der andere Fehler, dass die Bezeichnungsweise zu keiner Rechenmethode, welche die Deduktionen kontrolliert, sich ausbilden lässt. Es bleibt bei verwickelteren Rechnungen nichts übrig, als sich die einzelnen Stufen ausführlich zu überlegen (vgl. S. 31), bevor man die entsprechenden Ausdrücke aufstellen kann.

Auch wird weder der Aggregatzustand der reagierenden Stoffe, noch der des Produkts in der Formel dargestellt.

Die von Berthelot gebrauchte Darstellung seiner thermochemischen Zahlen besteht darin, dass er die betreffende Formelgleichung aufstellt und in derselben Linie, getrennt durch ein „degage:, oder nur durch Punkte die entsprechende Wärmetönung angiebt. Bemerkungen über Aggregatzustände etc. werden in Klammern jeder Formel, wo erforderlich, beigefügt.

Es kann auf diese Weise alles, was für das gegebene Datum von Belang ist, zur Darstellung gebracht werden; insbesondere sind die Anfangs- und Endzustände ausdrücklich angegeben. Zu Rechnungen ist die Methode ebensowenig geeignet, wie die von Thomsen.

21. **Ausführung calorimetrischer Bestimmungen.** Obwohl die Aufgaben der Thermochemie und die Mittel zu ihrer Ausführung von mannigfaltigster Art sind, so lassen sich doch einige allgemeine Angaben über typische Methoden und Apparate aufstellen. Denn von den zahllosen Reaktionen der Experimentalchemie eignet sich nur eine relativ geringe Anzahl zu thermochemischen Messungen, nämlich fast nur solche, welche in der kurzen Zeit einiger Minuten bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen. Dahin gehören vor allem die verschiedenen Phänomene der Salzbildung in wässerigen Lösungen, sowie alle Lösungs- und Verdünnungsvorgänge.

Eine zweite Klasse von thermochemischen Vorgängen sind die lebhaften Verbrennungen, welche dadurch, dass man sie in einem allseitig geschlossenen, von Wasser umgebenen Raume stattfinden lässt, gleichfalls der Messung bequem zugänglich werden. Auf diese beiden Formen lässt sich die grösste Zahl der thermochemischen Experimente zurückführen.

Für thermochemische Messungen in wässeriger Lösung bedient man sich metallener oder gläserner Calorimeter, am besten solcher von Platin. Ihre Form pflegt cylindrisch zu sein, und es ist vorgeschlagen worden

die Cylinder so zu gestalten, dass der Durchmesser der Basis gleich der Höhe wird. Alsdann hat nämlich der Cylinder die geringste Oberfläche im Verhältnis zu seinem Inhalte, und damit sollte auch die Ausstrahlung auf ein Minimum reduziert werden. Indessen sind solche Calorimeter thatsächlich weniger zweckmässig, als schmälere, denn die Oberfläche ist nur teilweise metallisch; nach oben ist das Gefäss offen, und dort erfolgt nicht nur die stärkere Ausstrahlung von einer Flüssigkeitsoberfläche, sondern es findet auch durch Verdunstung des Inhalts ein Wärmewechsel statt, welcher viel bedeutender ist, als der durch die Ausstrahlung bedingte. Aus diesem Grunde ist es offenbar vorteilhafter, die freie Oberfläche zu verringern und das Calorimeter schlanker zu bauen, wie das denn in der Praxis auch fast ausnahmslos geschehen ist.

Handelt es sich um die Auflösung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffes in der Flüssigkeit des Calorimeters, so besteht der Versuch darin, dass man die Substanz möglichst auf die Temperatur des Calorimeters bringt und dann den Vorgang einleitet. Durch einen Rührer wird für gleichförmige Verteilung der Stoffe wie der Wärme gesorgt. Dieser hat gewöhnlich die Form einer horizontalen Platte, die für den Durchgang des Thermometers u. s. w. passend durchbrochen ist, und wird senkrecht auf und ab bewegt. Zweckmässiger ist, den Rührer in der Form einer Schiffsschraube nahe am Boden des Calorimeters anzubringen, und ihm eine Rotationsbewegung zu erteilen. Man vermeidet dadurch, dass benetzte Teile immer wieder der Luft ausgesetzt werden und sich durch Verdunstung abkühlen. Ferner ist der mechanische Antrieb eines solchen Rührers viel bequemer auszuführen und endlich bleibt der Raum des Calorimeters freier.

Wenn die Reaktion zwischen zwei annähernd gleichen Flüssigkeitsmengen stattfinden soll, so muss die Temperatur jeder derselben im Augenblicke der Vermischung genau gemessen sein. Thomsen ordnet in diesem Falle über dem Calorimeter ein kleineres Gefäss an, welches mit Rührer und Thermometer ausgestattet wird, wie das Calorimeter, und lässt, nachdem die Temperatur beiderseits abgelesen ist, durch ein Ventil im Boden des oberen Gefässes die Flüssigkeit desselben in das untere strömen. Berthelot bringt die eine Flüssigkeit wie Thomsen in das Calorimeter, die andere dagegen in einen dünnwandigen, breithalsigen Kolben, welcher innerhalb eines Schutzcylinders von innen versilbertem und poliertem Kupferblech steht. Nachdem die Temperatur festgestellt ist, wobei das Thermometer als Rührer dient, wird der Kolben mit einer hölzernen Zange erfasst und in das Calorimeter entleert. Die Anordnung Thomsens verwirft er, weil die Flüssigkeit des oberen

Gefässes beim Durchgang durch das Ventil ihre Temperatur ändern könnte. Dieser Einwand ist indessen unbegründet, da nach der Art, wie Thomsen seine Thermometer vergleichbar macht,[1]) ein derartiger Fehler eliminiert wird. Im Gegenteil erweist sich Thomsens Anordnung als genauer, was wohl wesentlich dadurch bedingt wird, dass dieser die Thermometer mit einem Fernrohr abliest, Berthelot dagegen mit blossem Auge.

22. **Das Quecksilbercalorimeter.** Von historischem Interesse, wenn auch gegenwärtig kaum mehr im Gebrauch, ist das Quecksilbercalorimeter von Favre und Silbermann.[2]) Das Instrument besteht aus einer geräumigen eisernen Hohlkugel, die mit Quecksilber gefüllt ist. In dasselbe senkt sich ein unten geschlossener Cylinder, in welchem die Reaktionen vorgenommen werden. Die dabei entwickelte Wärme teilt sich dem Quecksilber mit und dehnt es aus; die Ausdehnung wird durch die Bewegung des Quecksilbers, in einer mit dem Inhalt der Hohlkugel kommunizierenden, eingeteilten Capillarröhre gemessen. Der Ausschlag an derselben hängt nur von der Weite der Röhre und der Zahl der zugeführten Calorien ab, nicht von der Grösse der Kugel und der Quecksilbermenge. Es ist schon erwähnt worden, dass der Apparat sich beim Gebrauch als unzuverlässig erwiesen hat. Es wäre wünschenswerth, dass die Eigenschaften des Instrumentes durch ein systematisches Studium genau untersucht würden, damit man die Fehlerquellen womöglich beseitigen könnte, denn der Apparat ist sonst bequem im Gebrauch und empfindlich in seinen Angaben.

23. **Die Verbrennungscalorimeter.** Das Calorimeter zu Verbrennungen fester, flüssiger oder gasförmiger Körper in Gasen hat eine allmähliche Ausbildung von der unvollkommenen Gestalt, die es bei Dalton, Davy und Rumford besass, durch Dulong, Despretz und namentlich Favre und Silbermann erhalten. Es besteht aus einem mit Wasser gefüllten Cylinder, in welchem die Verbrennungskammer eingesenkt ist; eine Anzahl Röhren, die zur Zuführung der erforderlichen Gase bestimmt sind, münden in dieselbe und die Verbrennungsprodukte werden durch ein langes, schraubenförmig aufgewickeltes Metallrohr abgeleitet, um all die Wärme an das Calorimeterwasser abzugeben.

Der Apparat hat im Laufe der Zeit nicht viel Änderung erfahren. Thomsen nimmt die Metallteile aus Platin und Berthelot hat gläserne

---

[1]) Thermoch. Unters. III, 341.

[2]) A. ch. ph. (3) 36, 33. 1852.

Verbrennungskammern[1]) eingeführt, die ein sehr bequemes Beobachten des Vorganges gestatten.

Neben den successiven Verbrennungen in einer Atmosphäre von Gas sind neuerdings einige andere Verbrennungsmethoden in Anwendung gekommen. Einmal die Explosionsmethode, bei welcher in einem geschlossenen, in das Calorimeter eingesenktem Apparate ein geeignetes Gasgemenge durch einen elektrischen Funken zur Verpuffung gebracht wird. Dieselbe scheint zuerst in einem speziellen Falle von Andrews[2]) angewendet worden zu sein und hat neuerdings durch Berthelot[3]) in seiner „calorimetrischen Bombe" eine mannigfaltige Anwendung erfahren. Letzterer Apparat besteht aus einer metallenen Hohlkugel, in welcher das Gasgemenge komprimiert und nach Versenkung des Ganzen unter das Calorimeterwasser zur Explosion gebracht wird.

Ein anderes Verfahren ist die Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff, speziell mit chlorsaurem Kali, welches zuerst von Frankland[4]) benutzt, später von Stohmann[5]) und seinen Schülern entwickelt und angewandt wurde. Dabei wird der zu untersuchende Stoff mit chlorsaurem Kali und indifferenten Verdünnungsmitteln (Bimstein) zu einer Art von Feuerwerkssatz gemengt und innerhalb eines Wassercalorimeters zum Abbrennen gebracht. Die Einzelheiten des Verfahrens sind an den angeführten Stellen nachzusehen. Es hat den Vorzug, dass es Stoffe zu verbrennen gestattet, die nach anderen Methoden nicht untersucht werden können, da sie zu unregelmässig oder unvollständig verbrennen. Der Nachteil liegt darin, dass die Verbrennung nicht selten misslingt, und dass die erhaltenen Zahlen mit mannigfaltigen und erheblichen Korrektionen behaftet sind.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass in einigen Fällen auch das Bunsensche Eiscalorimeter (I, 679) zu thermochemischen Versuchen benutzt worden ist. Neben dem Vorzug der Genauigkeit auch bei kleinen Substanzmengen ist als Nachteil die subtile Behandlung zu nennen, welche das Instrument fordert, sowie die Notwendigkeit, dasselbe in einem kalten Raume aufzustellen, wodurch seine Verwendung auf die kalte Jahreszeit eingeschränkt wird. Zudem gestattet es nur bei der Temperatur 0^0 zu arbeiten, was häufig ein Vorteil, in gewissen Fällen aber ein grosser Nachteil ist.

[1]) A. ch. ph. (5) 13, 5. 1878.
[2]) Phil. Mag. 32, 321. 1848.
[3]) A. ch. ph. (5) 23, 160. 1881.
[4]) Phil. Mag. (4) 32, 182. 1848.
[5]) J. pr. Ch. (2) 19, 115. 1879.

24. **Die Temperaturmessung.** Der wichtigste und schwierigste Teil einer calorimetrischen Bestimmung ist die Temperaturmessung. Man kann allerdings durch Verwendung enger Capillaren und grosser Gefässe sehr empfindliche Thermometer herstellen und verwendet jetzt gewöhnlich solche, die direkt in $\frac{1}{50}$ Grad geteilt sind, also mit dem Fernrohr noch $\frac{1}{500}$ Grad zu schätzen gestatten. Doch liegt die Schwierigkeit viel weniger im Mangel an Empfindlichkeit der Thermometer als darin dass das Calorimeter in stetem Wärmeaustausch mit seiner Umgebung steht, wodurch das eigentliche thermische Ergebnis mehr oder weniger gestört wird. Der Fehler ist um so grösser, je kleiner das Calorimeter ist, da die Grösse der Oberfläche im Verhältnis zum Inhalt in demselben Masse ungünstiger wird. Dieser Umstand ist häufig ausser Acht gelassen worden und hat mannigfaltige Unsicherheiten veranlasst. Berthelot hat diese Verhältnisse gelegentlich eingehender studiert[1]) und giebt an, dass mit der Grösse von einem halben Liter das zulässige Minimum gegeben sei, bei welchem die zufälligen Störungen noch unterhalb der durch die Genauigkeit der Temperaturmessung gegebenen Grenze bleiben. Thomsen benutzt gewöhnlich ein doppelt so grosses Calorimeter, während früher, insbesondere von Graham und Andrews unverhältnissmässig viel kleinere Gefässe angewendet wurden.

Da der Wärmeaustausch durch Strahlung in dem Masse stärker erfolgt, als der Temperaturunterschied zwischen dem Calorimeter und seiner Umgebung grösser ist, muss darauf geachtet werden, dass beide möglichst übereinstimmende Temperatur haben. Andererseits ist es wünschenswert alle calorimetrischen Messungen bei möglichst gleichen Temperaturen auszuführen, da sie sonst nicht streng vergleichbar sind, und die Feststellung des Temperatureinflusses die Arbeit sehr erheblich ausdehnen würde. Thomsen benutzt deshalb ein Laboratorium mit regulierbarer Heizung und bringt die Zimmertemperatur möglichst nahe an 18°, bevor er seine Versuche anstellt. Berthelot, welcher auch in anderer Hinsicht die letzte Genauigkeit aufgiebt, arbeitet zwischen ziemlich weiten Grenzen bei den zufälligen Temperaturen seines Laboratoriums.

Um die Strahlung möglichst zu beschränken, poliert man das Calorimeter glänzend, und stellt es in einen etwas weiteren, auf der Innenseite gleichfalls glänzend polierten Cylinder. Letzteren umgiebt Berthelot

[1]) Méc. chim. I, 198.

mit einem grossen Doppelgefäss aus Weissblech, dessen Zwischenräume mit Wasser gefüllt sind, Thomsen zieht die Anwendung von Metall- oder Papphüllen, zwischen denen sich nur Luft befindet, vor.

Die Methode, um die Temperaturmessungen von dem Einflusse der Strahlung zu befreien, rührt von Regnault her und ist bei einer früheren Gelegenheit (I, 577) bereits ausführlich geschildert; das dort beschriebene Verfahren wird fast ohne Änderung auch bei thermochemischen Versuchen angewandt. Auch ist gerade hier, und zwar beim Gebrauch des Verbrennungscalorimeters der Ort für die Anwendung des Rumfordschen Kunstgriffes (I, 516), die Temperatur zu Anfang des Versuches so tief unter der Umgebung zu halten, als sie später darüber steigt; Rumford hat in der That gerade bei seinen calorimetrischen Heizwertbestimmungen die Methode zuerst benutzt.

Einzelheiten über die Behandlung der Thermometer und dergl. können hier nicht gegeben werden. Nur mag die von Pfaundler und Platter[1]) genauer untersuchte Trägheit der Bewegung des Quecksilberfadens bei feinen Thermometern Erwähnung finden. Sie besteht darin, dass dasselbe Thermometer dieselbe Temperatur nicht gleich angiebt, wenn es einmal diese aufsteigend, das andere Mal absteigend erreicht; im ersten Falle bleibt es zu niedrig, im anderen Falle zu hoch stehn, und zwar ist der mögliche Fehler im letzteren Falle weit grösser. Die Erscheinung erklärt sich durch die capillaren Bewegungshindernisse des Fadens, welche die Elastizität des Gefässes bald in einem, bald im anderen Sinne beanspruchen. Gelindes Anklopfen unmittelbar vor der Ablesung verringert den Fehler auf ein sehr kleines Mass.

Über die Veränderlichkeit der Quecksilberthermometer durch starke Temperaturwechsel, sowie durch die langsame Wirkung des äusseren Luftdruckes sind die Spezialwerke und -abhandlungen nachzusehen.

25. **Berechnung thermochemischer Messungen.** Die Zahl der bei einer thermochemischen Reaktion entwickelten Calorien erhält man, wenn man die Wärmecapazität des Calorimeters mit der (korrigierten) Temperaturänderung multipliziert. Um die Berechnung auf die oben (S. 27) angegebenen Einheiten durchzuführen, ist noch die obige Zahl im Verhältnis der wirklich angewandten zu der durch das Formelgewicht gegebenen Gewichtsmenge der wirkenden Stoffe zu vergrössern resp. verkleinern.

Was die Wärmecapazität des Calorimeters anlangt, so hat man zunächst den Wasserwert (I, 576) des Gefässes, Rührers, Thermometers

---

[1]) Pogg. 141, 539. 1870.

sowie sämtlicher anderen Teile, welche die Temperaturänderungen mitmachen, in bekannter Weise zu bestimmen oder zu berechnen. Ferner muss man die spezifische Wärme der Flüssigkeit kennen, wenn diese nicht Wasser ist. Da man die spezifische Wärme von Lösungen nicht aus denen des Lösungsmittels und des Gelösten ableiten kann (I, 596), so müsste sie eigentlich in fast allen Fällen neu bestimmt werden. Die Thermochemiker haben bisher von dieser erheblichen Komplikation abgesehen und sich durch Annahmen geholfen, welche ohne Kenntnis der fraglichen Zahlen dennoch recht genaue Rechnungen gestatten. Thomsen setzt die Wärmecapazität seiner Lösungen gleich der des in ihnen enthaltenen Wassers. Die Annahme, welche Thomsen selbst eingehend geprüft hat, ist zwar in den seltensten Fällen ganz richtig, die Abweichungen von derselben sind aber bald positiv, bald negativ und bei den verdünnten Lösungen, um die es sich hier fast ausschliesslich handelt, stets nur klein.

Ein Urteil über die Zulässigkeit eines solchen Verfahrens erhält man, wenn man die bereits früher (I, 598) mitgeteilten Werte der Molekularwärmen wässeriger Lösungen und ihrer Unterschiede gegen die des enthaltenen Wassers nachsieht; weiteres Material geben die gleichfalls (I, 601) mitgeteilten Daten von Marignac. Aus beiden ist ersichtlich, dass die Unterschiede meist nicht ein Prozent erreichen und nur in extremen Fällen grösser sind. Die Genauigkeit calorimetrischer Bestimmungen ist wechselnd, häufig aber grösser, so dass immerhin nicht zu leugnen ist, dass durch die angegebene Rechenpraxis die Zahlen etwas beeinträchtigt werden.

Die Berechnung der beobachteten Wärmeeffekte Q erfolgt nun nach der Formel

$$Q = (t_e - t_a)\,a + (t_c - t_b)\,(b + p)$$

wo t_a die Temperatur der ausserhalb des eigentlichen Calorimeters befindlichen Substanz, t_b die der im Calorimeter befindlichen und t_c die korrigierte Endtemperatur nach der Reaktion darstellt; a ist das calorimetrische Äquivalent der ersten, b das der zweiten Substanz (beim Mischungscalorimeter also der Wassergehalt der benutzten Lösungen). Mit p ist endlich der Wasserwert des Calorimeters bezeichnet.

So ist z. B. die Neutralisationswärme der Salzsäure mit Natron von Thomsen gleich 13736 cal. gefunden worden, indem er je $\frac{1}{8}$ Formelgewicht oder $\frac{1}{4}$ Äquivalent einer Lösung von der Zusammensetzung $Na^2O + 200\,H^2O$ und $H^2Cl^2 + 200\,H^2O$ auf einander wirken liess.

Die Lösung im Calorimeter hatte die Temperatur 18° 610, die im oberen Gefäss 18° 222, nach der Mischung war die korrigierte Endtemperatur 22° 169. Die Lösungen hatten somit Temperaturerhöhungen von 3° 559 resp. 3° 947 erfahren. Multipliziert man diese mit dem Wassergewicht 450 g ($= \frac{1}{8} \times 200\,H^2O$), wobei für die erste Lösung noch der Wasserwert des Calorimeters, 13 g hinzuzufügen ist, so erhält man $1648 + 1786 = 3434$ cal. und durch Multiplikation mit 4 (da $^1/_4$ Äq. benutzt war) 13736 cal. als Neutralisationswärme von einem Äquivalent Natron mit einem Äquivalent Salzsäure, oder nach Thomsens Schreibweise

$$(Na\,OH\,Aq, H\,Cl\,Aq) = 13736 \text{ cal.},$$

nach der meinigen

$$Na\,OH\,Aq + H\,Cl\,Aq = Na\,Cl\,Aq + 137 \cdot 36\,K.$$

Von Thomsens Weise weicht Berthelot insofern ab, als er die Wärmecapazität seiner Lösungen nicht nach dem Gewicht des Wassers, sondern nach dem Gesamtvolum bestimmt. Er verwendet daher auch nicht, wie Thomsen, Lösungen, die nach bestimmten Verhältnissen der Formelgewichte zusammengesetzt sind, sondern solche, wie sie in der Massanalyse gebräuchlich sind, die ein Formelgewicht gelöster Substanz in einem Liter, resp. einem Multiplum oder Submultiplum davon enthalten. Berthelot zeigt, dass in einzelnen Fällen die nach dieser Rechnungsweise erreichte Annäherung an die Wahrheit etwas grösser ist, als nach der von Thomsen geübten Methode, in anderen Fällen ist es indessen umgekehrt. Im Ganzen ist Berthelots Methode bequemer in der Anwendung, Thomsens präziser in den Definitionen.

Drittes Kapitel. Spezielle Thermochemie der Nichtmetalle.

Vorbemerkungen. In den nachfolgenden vier Kapiteln habe ich alle thermochemischen Daten, soweit sie mir zugänglich waren, zusammengestellt. Ich habe mich bemüht, stets die wirklich gemessenen Zahlen aufzunehmen; leider ist das nicht überall möglich, da mehrere Forscher nur die Resultate ihrer Rechnungen mitgeteilt haben. Fortgelassen sind solche Messungen, welche nicht die Bildungswärmen bestimmter Verbindungen zum Zwecke hatten, sondern in anderer Rücksicht, insbesondere zur Erledigung von Affinitätsproblemen, angestellt worden sind; dieselben werden ihre Besprechung in einem anderen Teile dieses Werkes erfahren.

Den Rechnungen, in welche verschiedene thermochemische Daten eingehen, habe ich immer die Zahlen von Thomsen, soweit solche vorhanden sind, zu Grunde gelegt; die von anderen Autoren herrührenden Daten sind daher sämtlich umgerechnet. Dies geschah, obwohl ich in einzelnen Fällen andere Messungen für genauer halte, weil Thomsens Zahlen sämtlich bei einer und derselben Temperatur, 18° C., bestimmt wurden, und daher unbedingt vergleichbar sind. Auch ist es unzweifelhaft, dass im allgemeinen von den gegenwärtigen Thermochemikern Thomsen den höchsten Grad der Genauigkeit erreicht. Darnach wird, wenn eines der thermochemischen Daten sich in der Zukunft als falsch erweist, die Korrektur leicht auszuführen sein.

Als Einheit ist überall die rationelle Calorie, $K = 100$ cal., (S. 27) benutzt worden. Um das umfangreiche Material bequem benutzbar zu machen, habe ich es nach Stoffen geordnet, indem im dritten Kapitel die Nichtmetalle und ihre Verbindungen, im fünften die Metalle und im sechsten die organischen Verbindungen behandelt sind. Da indessen die Salzbildung in der Thermochemie eine besonders wichtige Stellung einnimmt, habe ich sie in einem besonderen Kapitel allgemein besprochen, und dieses zwischen die Nichtmetalle und die Metalle eingeordnet.

§ 1. **Sauerstoff.**

1. Die spezifische Wärme des Sauerstoffes ist von Regnault bei konstantem Drucke gleich 0·2175 gefunden worden. Eine Molekel $O^2 = 32$ g braucht daher zur Erwärmung um einen Grad 0·0696 K; eine Abhängigkeit von der Temperatur ist innerhalb des untersuchten Gebietes (0° bis 300°) nicht vorhanden. Das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen ist gleich dem der Luft, 1·402; bei konstantem Volum bedarf daher O^2 zur Erwärmung um jeden Grad 0·0498 K. Für Temperaturen bis 2000° geben Mallard und Le Chatelier (s. w. u.) die Formel $0{\cdot}05 + 0{\cdot}0000062\,t^2$ und zwischen 2000° und 4500° Berthelot und Vieille den Ausdruck $0{\cdot}067 + 0{\cdot}000016\,(t - 2800)$.

2. Durch den Einfluss elektrischer Entladungen, sowie unter mannigfaltigen anderen Umständen verwandelt sich der Sauerstoff O^2 in Ozon, O^3, dessen Molekulargewicht von Soret sicher gestellt wurde. Mit dieser Zustandsänderung ist eine Energieänderung verbunden, die von mehreren Autoren zu messen versucht worden ist. Da das Ozon viel energischere chemische Wirkungen ausübt, als der gewöhnliche Sauerstoff, indem er Körper oxydiert (z. B. Silber), die gegen den letzteren ganz indifferent sind, so lässt sich von vornherein vermuten, dass der Energieinhalt ein grösserer ist, als der des Sauerstoffes O^2. Die Ver-

suche von Woods,[1]) welche das Gegenteil beweisen sollen, sind ganz ungenügend.

Zuerst scheint Hollmann[2]) diesen Energieunterschied gemessen zu haben, indem er dieselben Stoffe in gewöhnlichem und ozonisiertem Sauerstoff verbrannte, und aus den Unterschieden die bei der Umwandlung von Ozon in Sauerstoff freiwerdende Wärmemenge erschloss. Näheres über die Versuche liegt mir nicht vor; ich bin daher nicht in der Lage, über die Ausführung der jedenfalls höchst schwierigen Bestimmungen etwas anzugeben. Hollmann findet, dass pro Gramm Ozon 355·5 cal. bei der Umwandlung in Sauerstoff frei werden; dies gäbe für $O^3 = 48$ g

$$2\,O^3 = 3\,O^2 + 2 \times 171\,K.$$

Weit zuverlässiger ist die Methode, nach welcher Berthelot[3]) dieselbe Grösse bestimmte. Ozon oxydiert eine angesäuerte Lösung von arseniger Säure leicht zu Arsensäure, während Sauerstoff ohne Einwirkung ist. Die Oxydation erfolgt nach dem Schema $AsO^3H^3 + O^3 = AsO^4H^3 + O^2$; auf 30·3 und 51·9 mg Sauerstoff wurden 118·2 und 223·7 cal. entwickelt, auf 16 g daher 628 und 688 *K*. Berthelot hält den letzteren Wert für genauer:

$$As^2O^3\,Aq + 2\,O^3 = As^2O^5\,Aq + 2\,O^2 + 2 \times 688\,K.$$

Durch anderweitige Versuche (s. w. u.) ist festgestellt, dass, wenn arsenige Säure durch gasförmigen Sauerstoff zu Arsensäure oxydiert wird, 392 *K* frei werden,

$$As^2O^3\,Aq + O^2 = As^2O^5\,Aq + 2 \times 392\,K.$$

Das giebt durch Subtraktion

$$2\,O^3 = 3\,O^2 + 2 \times 296\,K.$$

Über eine kurze Notiz von Dewar,[4]) die nicht verwertbar ist, muss hinweggegangen werden.

In neuester Zeit ist das Problem sehr eingehend von E. Mulder und van der Meulen[5]) studiert worden. Die Autoren wendeten zum Teil die Methode von Berthelot an, zum Teil eine direkte, die auf der Zersetzung des Ozons durch Berührung mit Platinschwarz beruht. Mulder

---

[1]) J. B. 1864, 132.
[2]) Jahresber. 1868, 136 nach Arch. néerland. 3, 260. 1868.
[3]) A. ch. ph. (5) 10, 162. 1876.
[4]) B. B. 1876, 1135.
[5]) Réc. tr. P-B. I. 65, 73. 1882.

hatte früher[1]) die Bildungswärme des Ozons zu $2 \times 228\,K$ angegeben. Versuche, die er mit van der Meulen nach der Methode von Berthelot machte, gaben $2 \times 324\,K$. Später hat sich van der Meulen allein mit der Frage weiter beschäftigt und dabei die direkte Zersetzung des Ozons durch Platinschwarz benutzt. In drei Versuchen wurden 2×353, 360, 365 Mittel $2 \times 359\,K$ beobachtet. Hierzu müssen noch rund 3 K addiert werden, um die Zahl mit den früheren vergleichbar zu machen, weil hier (s. w. u.) in diesem Betrage äussere Arbeit in Folge der Umwandlung von Ozon in Sauerstoff geleistet wird; der entgiltige Wert ist also

$$2\,O^3 = 3\,O^2 - 2 \times 362\,K.$$

Die Zahl ist viel grösser, als der von Berthelot, wie von dem Autor selbst gefundene Wert nach dem Verfahren mit arseniger Säure. Auf welcher Seite der Fehler liegt, ist noch auszumachen.

3. Zu der gefundenen Zahl ist noch folgende Bemerkung zu machen. Wenn sich Ozon in Sauerstoff verwandelt, vergrössert sich das Volum wie 2 : 3. Nun nimmt eine Gramm-Molekel jedes Gases den Raum von 22381 ccm ein, und halb so gross ist die Ausdehnung bei der Umwandlung des Ozons in Sauerstoff. Jedem ccm entspricht (S. 34) eine Arbeit, deren calorischer Wert $0{\cdot}0002439\,K$ ist; um $\frac{1}{2}\,5{\cdot}458 = 2{\cdot}729\,K$ ist also die Wärmeentwicklung kleiner, wenn die Umwandlung bei dem konstanten Druck einer Atmosphäre erfolgt, als wenn sie bei ungeändertem Volum vor sich geht.

Während diese Korrektion unzweifelhaft ist, kann man nach Al. Naumann noch eine zweite in Betracht ziehen, welche hypothetischen Charakter hat.[3]) Zufolge der kinetischen Theorie der Gase besitzen alle Molekeln, welcher Art sie sein mögen, bei gleichen Temperaturen gleiche Bewegungsenergie (I, 185); vergrössert sich daher bei irgend einem chemischen Vorgang die Zahl der Molekeln, so wird eine bestimmte Energiemenge verbraucht, um dem Überschuss die entsprechende kinetische Energie zu erteilen, und um so viel muss die Wärmetönung kleiner ausfallen. Zur Berechnung dient (I, 184) die Formel $\frac{2}{3}\,\mathrm{p\,v} = \mathrm{m\,n}\,\frac{\mathrm{c}^2}{2}$. Für p v ist der auf Calorien reduzierte Wert 5·458 pro Gramm-

---

[1]) B. B. 15, 511. 1882.

[2]) Réc. tr. P-B II, 69. 1883.

[3]) L. A. Suppl. 6, 295. 1868.

Molekel schon berechnet worden (S. 35); beim Ozon kommt nur die Hälfte des Produktes $\frac{3}{2}$ p v, also 4·093 *K* in Rechnung, weil ein Volum Ozon $1^1/_2$ Volum Sauerstoff giebt.

Wie man sieht, sind beide Korrektionen von geringem Betrage gegenüber dem Hauptwerte, und dies gilt für fast alle derartigen Fälle.

Die vorstehenden Rechnungen sind der Einfachheit halber für 0° durchgeführt worden; will man sie auf andere Temperaturen beziehen, so sind sie mit dem Faktor 1 + 0·00367 t zu multiplizieren, wo t Celsiusgrade bedeutet.

§ 2. Wasserstoff und seine Verbindungen.

a. Wasserstoff.

1. Regnault hat die spezifische Wärme des Wasserstoffs, dem Gewichte nach bezogen auf Wasser, gleich 3·400 gefunden; die Atomwärme desselben beträgt daher 0·0340 *K* pro Grad, die Molekularwärme 0·0680 *K*. Eine Abhängigkeit dieser Werte vom Druck oder von der Temperatur hat sich nicht feststellen lassen.

2. Freier Wasserstoff wird aus mehrfachen Gründen (I, 161) als der Formel H^2 entsprechend angesehen. Da nun bei jeder Bildung einer Wasserstoffverbindung die beiden Atome der Molekel von einander getrennt werden müssen, so wäre es von grossem Interesse, die dazu erforderliche Energie kennen zu lernen. Auf einem allerdings ziemlich hypothetischen Wege ist von E. Wiedemann[1]) eine derartige Messung versucht worden. Derselbe fand, dass zur Umwandlung des Bandenspektrums, welches der Wasserstoff bei schwachen elektrischen Entladungen zeigt, in das Linienspektrum eine ganz bestimmte Quantität Energie pro Gramm Wasserstoff nötig sei. Erinnert man sich der einigermassen wahrscheinlichen Hypothese, nach welcher der Umwandlung der Spektra ein Zerfall der Doppelmolekeln in einfache entspricht (I, 234), so kann man die fragliche Energie als die zu diesem Vorgang erforderliche, oder eine ihr nahe stehende, ansehen. Indem E. Wiedemann nun feststellte, dass einem Gramm Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur 1283 *K* zugeführt werden müssen, um das Linienspektrum zu erzeugen, berechnete er die Zerlegungswärme der Wasserstoffmolekel zu 1260 *K*.

Obwohl dieses Ergebnis noch hypothetischen Charakter trägt, in der Grundannahme, dass das Bandenspektrum den Molekeln, das Linienspektrum den getrennten Atomen zukomme, so hat es doch als ein

[1]) Wied. 10, 233 u. 253. 1880 und ib. 18, 509. 1883.

Schritt zur Lösung der wichtigen Frage nach der Verbindungswärme gleichartiger Atome zu Molekeln vollen Anspruch auf Beachtung. Freilich stellt die Zahl nicht die eigentliche Zersetzungswärme bei konstanter Temperatur dar, sondern die gesamte Wärmemenge, welche dem Wasserstoff von 0° ab zuzuführen ist, um ihn erstens auf die Zersetzungstemperatur zu erwärmen, und alsdann zu zersetzen. Setzt man hypothetisch die Zersetzungstemperatur auf 4000° so würden zur Erwärmung bis dahin bei konstantem Volum 345 *K* nötig sein.

b. Wasser.

1. Die thermischen Konstanten des Wassers haben wie seine anderen vielfach als Norm gedient, wie der Gefrier- und Siedepunkt und die spezifische Wärme; über letztere findet sich das Genauere früher (I, 583). Hier sind die Messungen über die spezifische Wärme im festen und gasförmigen Zustande, sowie die latente Schmelz- und Verdampfungswärme mitzuteilen.

Regnault fand die spezifische Wärme des Eises zwischen — 78° und 0° gleich 0·474; die Atomwärme beträgt daher 0·0853 *K* pro Grad. Die von älteren Autoren bestimmten Werte kommen dem obigen ziemlich nahe, sind aber sämtlich etwas grösser. So fand Desains 0·573, Person 0·504, Hess 0·533. Da diese sämtlich zwischen engeren Temperaturgrenzen, also bei höherer Anfangstemperatur gearbeitet haben so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die spezifische Wärme des Eises von der Temperatur abhängig ist, und zwar mit derselben wächst.

Die spezifische Wärme des Wasserdampfes ist von Regnault gleich 0·4805 unabhängig von der Temperatur gefunden worden. Die Molekularwärme beträgt 0·0865 *K* pro Grad, liegt also der des Eises sehr nahe.

Die latente Schmelzwärme des Eises ist von verschiedenen Autoren ziemlich übereinstimmend angegeben worden: Prevostaye und Desains 79·01, Regnault 79·15, Person 80, Hess 80·34, Bunsen 80·03 cal. Die Zahl von Bunsen bezieht sich auf die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 100°, die der anderen Autoren sind bei Zimmertemperatur bestimmt. Zur Reduktion der einen auf die anderen fehlt noch die genaue Kenntnis der spezifischen Wärme des Wassers. Wir können indessen mit geringer Abweichung von der Wahrheit die runde Zahl 80·0 cal. annehmen. Die molekulare Schmelzwärme beträgt dann 14·4 *K*.

Für die andere Zustandsänderung, die Verdampfung, besitzen wir sehr sorgfältige Bestimmungen von Regnault. Dieser fand, dass um

Wasser von 0⁰ in Dampf von t⁰ zu verwandeln, pro Gramm (606·5 + 0·305 t) cal. nötig sind. In unseren Einheiten beträgt dies (109·2 + 0·0549 t) *K*. Geht man von Wasser aus, welches die Temperatur t′ besitzt, so sind 0·18 t′ *K* in Abzug zu bringen; speziell für 100⁰ beträgt die Verdampfungswärme daher 96·7 *K*. Auf die Änderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur ist diesen grossen Werten gegenüber keine Rücksicht zu nehmen.

2. Die Verbrennungswärme des Wassers ist als eine wichtige thermochemische Konstante häufig bestimmt worden. Ziemlich weit von der Wahrheit entfernt sich die Angabe von Despretz,[1]) dass 1 g Sauerstoff beim Verbrennen mit Wasserstoff 2578 cal. gebe. Für O = 16 macht das 412 *K*, ein Wert, der um $^1/_3$ zu klein ist. Die Notiz aus den hinterlassenen Papieren von Dulong,[2]) dass 1 l Wasserstoff im Mittel 3107 cal., also, 1 l Wasserstoff gleich 0·08958 g gesetzt, 2 g Wasserstoff 694 *K* entwickeln, kommt dagegen der Wahrheit sehr nahe. Dasselbe gilt für die Werte von Hess[3]) und Grassi[4]) 696 *K* und 693 *K*.

Der Zeitfolge nach wäre jetzt eine Arbeit von Andrews zu erwähnen, doch soll dieselbe wegen der anderen Methode später besprochen werden. Offene Verbrennungen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck haben noch Favre und Silbermann, Thomsen und Schuller und Wartha gemacht.

Erstere[5]) fanden die Bildungswärme von 18 g Wasser im Mittel von 6 Versuchen 689·2 *K* bei etwa 8⁰ C.

J. Thomsen[6]) erhielt in drei mit grosser Sorgfalt angestellten Messungen für 18 g Wasser 683·9, 684·7, 682·3, Mittel 683·6 *K*. Alle genannten Autoren haben mit dem Wassercalorimeter gearbeitet.

Schuller und Wartha[7]) benutzten das von ihnen verbesserte Bunsensche Eiscalorimeter und erhielten für die Bildung von 18 g Wasser 684·2 *K* im Mittel von fünf gut stimmenden Versuchen. Ihre Calorie ist die mittlere zwischen 0⁰ und 100⁰.

3. Ausser diesen Bestimmungen sind noch die von Andrews, v. Than und Berthelot nach einer abweichenden Methode ausgeführten zu erwähnen. Dieselben verpufften Knallgas in geschlossenen Gefässen. Hier-

---

[1]) A. ch. ph. 37, 180. 1828.
[2]) C. r. 7, 871. 1838; Pogg. 45, 461. 1838.
[3]) Pogg. 53, 499. 1841.
[4]) Journ. de pharm. 8, 170. 1845.
[5]) A. ch. ph. (3) 34, 399. 1842.
[6]) Pogg. 148, 368. 1873 u. Th. U. II, 44.
[7]) Wied. 2, 359. 1877.

bei fällt die Wärmeentwicklung geringer aus, weil die bei offener Verbrennung von aussen geleistete Arbeit, dem Verschwinden des Gasvolums entsprechend, ausbleibt. Zudem bleibt, was bis auf Berthelot nicht beachtet wurde, bei der Verpuffung im geschlossenen Gefässe nach der Kondensation eine bestimmte, von der Temperatur abhängige Dampfmenge gasförmig, deren latente Dampfmenge gleichfalls in Rechnung zu ziehen ist.

Andrews[1]) erhielt für 1 l Wasserstoff bei der Verpuffung im Mittel von vier Versuchen 3036 cal., also für 2 g 6777 K. Hierzu kommt für die äussere Arbeit $\frac{3}{2} \times 5 \cdot 46 = 8 \cdot 2\, K$. Ferner ist bei Andrews' Versuchstemperatur, 20°, der Dampfdruck des Wassers 1·74 cm. In dem Raume, den 18 g Knallgas eingenommen hatten, 33·6 l, bleiben somit $\frac{1 \cdot 74}{76} \cdot 33 \cdot 6 \times 0 \cdot 805 = 0 \cdot 619$ g Wasser gasförmig, wo 0·805 das Gewicht von einem Liter Wasserdampf bei 0° und 76 cm ist. Die Kondensationswärme von 1 g Wasser bei 20° ist $613\,\text{cal.} = 6 \cdot 13\, K$; somit sind noch 3·8 K hinzuzufügen und das Gesamtresultat wird $677 \cdot 7 + 8 \cdot 2 + 3 \cdot 8 = 689 \cdot 7\, K$.

Bei den Versuchen von Than,[2]) welche bei 0° im Eiscalorimeter stattfanden, ist die letzte Korrektion im Verhältnis 1·74 zu 0·457 zu verkleinern, dem kleineren Dampfdruck des Wassers entsprechend. Erhalten wurden in fünf Versuchen 2·0293 cal. pro cbcm Knallgas, also 680·9 K für 18 g. Die Korrektionen betragen $8 \cdot 2 + 1 \cdot 0\, K$, so dass als Endwert 691·1 K erfolgt.

In neuerer Zeit ist Than[3]) auf seine Versuchsmethode zurückgekommen und hat sie sehr verfeinert. In fünf Versuchsreihen gelangt er zu dem Resultat, dass 2 g Wasserstoff 838·548 g Eis schmelzen, wenn sie mit Sauerstoff im geschlossenen Raume verbrennen. Da die latente Wärme des Eises nicht sehr genau bekannt ist, so lässt sich diese Zahl in gewöhnlichen Calorien nicht scharf ausdrücken. Nach dem Wert von Bunsen beträgt sie 671·1 K, nach dem von Regnault 663·7 K. Addiert man hierzu die erforderlichen Korrektionen, so folgt 680·3, resp. 672·9 K.

Than hat bei der Reduktion der bei konstantem Volum beobachteten Werte auf konstanten Druck andere Resultate erhalten auf Grund

[1]) Phil. Mag. 32, 321. 1848; Pogg. 75, 27. 1848.
[2]) B. B. 10, 974. 1877.
[3]) Wied. Ann. 13, 84. 1881.

von Überlegungen, deren Unrichtigkeit von Schuller im Laufe einer Polemik[1]) zwischen beiden nachgewiesen worden ist. Die Berücksichtigung der Dampfwärme des im Vacuum verbliebenen Wasserdampfes haben beide Autoren übersehen.

Dem letzteren Umstand, der indessen nur geringen Einfluss hat, hat Berthelot[2]) Rechnung getragen, welcher in seiner calorimetrischen Bombe 692 K beobachtete.

4. Als endgiltigen Wert wollen wir den von Thomsen, sowie den von Schuller und Wartha ansehen, und ihn auf 684 K festsetzen. In dieser Zahl ist die der äusseren Arbeit entsprechende Wärme enthalten, sie beträgt, wie erwähnt, 8·2 K. Für weitere Rechnungen behalten wir indessen den obigen Wert bei, da sämtliche Zahlen, mit welchen dieses Datum zu verbinden ist, gleichfalls die äussere Arbeit enthalten. Somit ist endgültig

$$2\,H + O = H^2O + 684\,K.$$

Die Summe der Atomwärme von 2 H + O beträgt 0·0680 + 0·0348 = 0·1028 K pro Grad, während die des Wassers 0·1800 ist. Daher muss (S. 32) die Verbindungswärme um 0·0772 K pro Grad abnehmen; bei 100° beträgt sie nur 676·3 K. Für gasförmiges Wasser bei 100° ist die Verbindungswärme viel kleiner, da die Verdampfungswärme 96·7 K beträgt, so bleiben für die erste nur 580 K. Es ist also

$$2\,H + O = H^2\,O + 580\,K.$$

Der Einfluss der Temperatur auf diesen Wert ist gering.

5. Wenn Knallgas von 0° verpufft, so bringen die entwickelten 684 K eine erhebliche Temperatursteigerung hervor, die sich unter bestimmten Voraussetzungen berechnen lässt. Denkt man sich diese Wärme ausschliesslich zur Temperaturerhöhung des entstandenen Wassers verbraucht, so würden zunächst für die Verwandlung derselben in Wasserdampf von 100° 96·7 K verbraucht werden. Die Molekularwärme des letzteren beträgt bei konstantem Druck 0·0865 K; die übrigen 587·3 K würden also, vorausgesetzt, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die spezifische Wärme des Wasserdampfes hat, noch eine weitere Temperatursteigerung von $\frac{587\cdot3}{0\cdot0865} = 6785^0$ also im Ganzen auf 7785° bewerkstelligen, und dies wäre die Verbrennungstemperatur des Knallgases.

Indessen ist die Temperatur der Knallgasflamme lange nicht so hoch, sie übersteigt nicht 2000 und einige Hundert Grade. Die Ur-

[1]) Wied. 14, 226; ib. 14, 393; ib. 15, 292.
[2]) A. ch. ph. (5) 23. 177. 1881.

sache liegt in dem Zerfall des Wasserdampfes bei sehr hohen Temperaturen. Durch direkte Versuche hat Deville gezeigt, dass Wasserdampf bei Temperaturen über 2000° sich zum Teil in seine Bestandteile, freien Sauerstoff und Wasserstoff spaltet, und Bunsen[1]) hat durch Druckmessungen nachgewiesen, dass bei der Explosion im geschlossenen Raume, wo die theoretische Verbrennungstemperatur noch höher ausfällt, der Druck nur etwa ein Drittel von dem beträgt, welcher der vollständigen Verbrennung entsprechen müsste. Indem die Elemente des Wasserdampfes sich bei Temperaturen, die erheblich über 2000° liegen, nicht mehr verbinden können, steigert sich auch die Verbrennungstemperatur nicht weiter, wenn dieser Punkt erreicht ist, sondern die Verbrennung schreitet erst fort, wenn eine bestimmte Wärmemenge durch Strahlung oder Leitung abgeführt ist.

Geht die Verpuffung im geschlossenen Raume vor sich, so fällt der für die äussere Arbeit erforderliche Anteil weg, und die theoretische Verbrennungstemperatur wird höher. Einerseits ist von der Dampfwärme der Teil, welcher der äusseren Arbeit entspricht, abzuziehen, andererseits kommt die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei konstantem Volum, die viel kleiner ist, als die bei konstantem Druck, in Betracht. Ich verzichte auf die Ausrechnung, da von derselben hier keine Anwendung gemacht werden soll.

Setzt man dem Knallgase irgend welche anderen Gase zu, so wird eine niedrigere Temperatur erreicht, die man berechnet, indem man die Verbindungswärme durch die gesamte Wärmekapazität des Gemenges dividiert. Beträgt der Zusatz so viel, dass die Temperatur 2000° bis 2500° nicht übersteigt, so ist die Verbrennung vollständig, und die erreichte Temperatur ist umgekehrt proportional der Wärmekapazität des Gemenges von Wasserdampf und fremdem Gase. Die Temperatur aber lässt sich aus dem im Moment der Explosion beobachteten Druck ableiten nach der Gleichung $p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$, nachdem eine Korrektion für die Abkühlung durch die Wände des Apparates angebracht ist. Man hat darin ein Mittel, die Wärmekapazität von Gasen bis etwa 2000° hinauf kennen zu lernen.

Mallard und Le Chatelier[2]) haben in einem eisernen Cylinder Gasgemenge explodieren lassen, und die dabei auftretenden Drucke mittelst eines Metallmanometers gemessen. Sie haben dadurch zunächst fest-

---

[1]) Gasom. Meth. 315.

[2]) C. r. 93, 1014. 1881. Die ausführliche Mitteilung Ann. des Mines 1883 ist mir nicht zugänglich.

gestellt, dass gleiche Volume von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd zu dem Knallgas hinzugefügt gleiche Endtemperaturen ergeben, dass also ihre Wärmekapazitäten bis 2000° ebenso gleich bleiben, wie sie es zwischen 0° und 200° sind. Für den Wasserdampf ergab sich dagegen eine relative Zunahme mit steigender Temperatur; die Autoren geben für die molekulare Wärmekapazität bei konstantem Druck $0 \cdot 0591 + 0 \cdot 0000367\,t - 0 \cdot 00000000155\,t^2$.

Mit Hilfe weiterer Messungen wurde endlich ermittelt, dass die Molekularwärme der oben genannten zweiatomigen Gase bei konstantem Volum zwar gleich bleibt, aber nicht von der Temperatur unabhängig ist. Dieselbe wird in unseren Einheiten dargestellt durch $0 \cdot 05 + 0 \cdot 0000062\,t^2$, so dass bei 200° etwa der anderthalbfache Wert erreicht ist.

Später sind ähnliche Versuche mit etwas anderer Massmethode von Vieille [1]) angestellt und gemeinschaftlich mit Berthelot [2]) fortgeführt worden. Die Ergebnisse sind im Wesentlichen dieselben, doch wurden die Versuche bis auf Temperaturen von 4400° ausgedehnt. Selbst bis dahin bewährte sich die nahe Gleichheit der Wärmekapazitäten von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd; nur erscheint die des Sauerstoffs um etwa $1\frac{1}{2}$ Prozent grösser. Die Autoren geben die Formel $0 \cdot 067 + 0 \cdot 000016\,(t - 2800)$, die zwischen 1600° und 4500° giltig ist.

Wasserdampf zeigt, wie schon Mallard und Le Chatelier fanden, eine schnellere Zunahme mit der Temperatur. Die Autoren geben die Formel $0 \cdot 162 + 0 \cdot 000019\,(t - 2000)$, welche von 2000° bis 4000° gilt.

c. Wasserstoffsuperoxyd.

1. Da man das Wasserstoffsuperoxyd nicht in reinem Zustande kennt, so existieren keine Angaben über seine thermischen Eigenschaften. Jedenfalls siedet es bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt; in fester Form ist es nicht bekannt. Die spezifische Wärme der Lösung scheint bisher nicht gemessen zu sein.

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und Sauerstoff erfolgt leicht und unter Wärmeentwicklung. Favre und Silbermann [3]) haben dieselbe gemessen, indem sie die Zersetzung durch Platinschwarz bewirkten; sie erhielten für 1 g entwickelten Sauerstoff 1303 cal., somit für $O = 16$ g 208 *K*.

---

[1]) C. r. 95, 1280; ib. 96, 116; 1218; 1358; 1882.

[2]) A. ch. ph. (6) 4, 17. 1885.

[3]) A. ch. ph. (3) 36, 22. 1852.

Genauere Daten besitzen wir von Thomsen,[1]) welcher eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierte. Er fand

$$H^2 O^2 Aq + Sn Cl^2 . H^2 Cl.^2 Aq = 2 H^2 O + Sn Cl^4 Aq + 888 K.$$

Da nun für die Oxydation des Zinnchlorürs

$$Sn Cl^2 . H^2 Cl^2 . Aq + O = Sn Cl^4 Aq + H_2 O + 657 K$$

gefunden war (s. w. u.), so folgt

$$H^2 O^2 Aq = H_2 O . Aq + O + 231 K$$

für die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff.

Diese Zahl ist von Thomsen weiter kontrolliert worden, indem er die Wirkung des übermangansauren Kalis benutzte

$$5 H^2 O^2 Aq + 6 H Cl Aq + 2 K Mn O.^4 Aq = 2 K Cl Aq + Mn Cl^2 Aq + 5 O^2 + 8 H^2 O + 5 \times 349 K.$$

Nun hatte Thomsen durch andere Versuche für die Reduktion des übermangansauren Kalis in wässeriger Lösung (s. w. u.) erhalten

$$2 K Mn O^4 Aq + 6 H Cl Aq = 2 K Cl Aq + 2 Mn Cl^2 Aq + 5 O + 3 H^2 O + 5 \times 117 K$$

woraus

$$5 H^2 O^2 Aq = 5 H_2 O . Aq + 5 O + 5 \times 232 K$$

übereinstimmend mit der vorigen Zahl.

Auch Berthelot[2]) hat dieselbe Grösse bestimmt, indem er eine salzsaure Lösung von Baryumhyperoxyd mit Zinnchlorür reduzierte und dabei 889 K, ganz übereinstimmend mit Thomsen fand.

§. 3. **Chlor und seine Verbindungen.**

a. Chlor.

1. Die spezifische Wärme des Chlors beträgt nach Regnault 0·1210; die Atomwärme ist daher 0·0429 K pro Grad, also höher, als die der elementaren Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Über den Einfluss der Temperatur ist nichts bekannt.

2. Favre und Silbermann[3]) glaubten gefunden zu haben, dass das Chlor im Sonnenlicht in eine allotrope Modifikation übergeht, welche mehr Energie besitzt, als die gewöhnliche. Sie hatten indessen ihr Chlor über Kochsalzlösung aufbewahrt, und dasselbe war im Tageslichte sicher sauerstoffhaltig geworden.

---

[1]) Pogg. 151, 194. 1874.

[2]) A. ch. ph. (5) 6, 209. 1876; ib. (5) 21, 197. 1881.

[3]) A. ch. ph. (3) 37, 497. 1853.

Berthelot,[1]) welcher auf diese Fehlerquelle hingewiesen hat, zeigte gleichzeitig, dass unter allen Umständen zwischen Chlor und Wasser Wirkungen stattfinden, welche über eine blosse Auflösung hinausgehen. Es gelang ihm nicht constante Werte für die Absorptionswärme des Chlors in Wasser zu erhalten; die Zahlen der einzelnen Versuche schwankten zwischen 33 und 75 K, und zwar sowohl bei Zutritt wie bei Ausschluss des Lichtes. Dagegen gab die Absorption in Kalilauge konstante und gleiche Werte für belichtetes wie unbelichtetes Chlor, so dass der von Favre und Silbermann vermutete Einfluss des Lichtes sich nicht bestätigt hat.

b. Chlorwasserstoff.

1. Regnault bestimmte die spezifische Wärme des Chlorwasserstoffs zu 0·1852, so dass die Molekularwärme 0·0676 K beträgt. Die Summe der Atomwärme von Chlor plus Wasserstoff ist $0{\cdot}0429 + 0{\cdot}0340 = 0{\cdot}0769\ K$.

2. Die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs aus seinen Elementen ist eine wichtige thermochemische Konstante, und ist wiederholt bestimmt worden. Zuerst fand Abria[2]) nach einer nicht angegebenen Methode 241 K. Favre und Silbermann[3]) verbrannten Chlor in Wasserstoff und fanden im Mittel von 3 Versuchen 238 K.

Die genauesten Daten haben wir von Thomsen,[4]) welcher namentlich die Fehler, die durch einen Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalt der Gase hervorgebracht werden, erkannte und vermied. Er fand, dass die Bildung des Chlorwasserstoffs (3 Versuche) 220 K entwickelt. Diese Zahl werden wir beibehalten:

$$H + Cl = H\,Cl + 220\,K.$$

Die Temperatur hat keinen grossen Einfluss auf den Wert, da die Wärmecapazität sich durch den chemischen Vorgang nur um 0·0093 K ändert; einer Temperaturerhöhung von 100° entspricht somit eine Erhöhung der Bildungswärme um 0·93 K.

2. Vom Wasser wird Chlorwasserstoff unter starker Erwärmung aufgenommen, welche von Abria[5]) zu 143 K, von Favre und Silbermann[6]) zu 164 K bestimmt wurde. Favre berichtigte später diese Zahl auf 175 K.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 5, 322. 1876.

[2]) C. r. 22, 372. 1846.

[3]) A. ch. ph. (3) 34, 357. 1852.

[4]) Pogg. 148, 177. Th. U. II, 8.

[5]) l. c.

[6]) A. ch. ph. (3) 37, 410. 1853.

Thomsen[1]) fand (3 Versuche) die Absorptionswärme gleich 173 *K*, Berthelot und Luginin[2]) gleich 174 *K*, so dass mit grosser Sicherheit gesetzt werden kann

$$HCl + Aq = H\,Cl\,Aq + 173\,K.$$

Addiert man diese Gleichung mit der vorigen, so folgt

$$H^2 + Cl^2 + Aq = 2\,H\,Cl\,Aq + 2 \times 393\,K$$

für die Bildungswärme verdünnter Salzsäure aus Chlor, Wasserstoff und Wasser.

4. Diese Zahl hängt einigermassen von der Verdünnung ab, indem konzentrierte Salzsäure mit Wasser noch ziemlich viel Wärme entwickelt. Berthelot hat diese Grössen gemessen[3]) und fasst seine Ergebnisse in die empirische Formel $Q = \frac{116 \cdot 2}{n}$ zusammen, wo Q die Wärmemenge ist, die bei der Verdünnung der Salzsäure $H\,Cl + n\,H^2\,O$ mit viel Wasser frei wird. Um somit die Bildungswärme der Salzsäure $H\,Cl + n\,H^2\,O$ zu erfahren, muss von 393 *K* der Wert $\frac{116 \cdot 2}{n}$ abgezogen werden.

5. Thomsen hat in letzter Zeit[4]) die Verdünnungswärme der Salzsäure gleichfalls untersucht. Wie bei Salpeter- und Schwefelsäure (siehe diese) gilt für die Verbindung der Säure mit n Atomen Wasser ein Ausdruck von der Form $Q = \frac{n}{n + r} \cdot C$, wo r und C Konstanten sind. Daher wird eine Säure $H\,Cl \cdot n\,H^2\,O$ beim Verdünnen mit m Wasser die Wärmetönung

$$Q_{n+m} - Q_n = \left(\frac{n + m}{n + m + r} - \frac{n}{n + r}\right) C = \left(\frac{r}{n + r} - \frac{r}{n + m + r}\right) C$$

ergeben. Wird m sehr gross, so geht der Ausdruck in $\frac{r}{n + r}\,C$ über. Für diesen Fall hat Berthelot den Ausdruck $\frac{C}{n}$, aufgestellt, welchen Thomsen bestätigt. Beide Ausdrücke können aber nur für $n < n'$ identisch werden, d. h. die Salzsäure verhält sich wie die anderen Säuren, wenn man in ihr einen Teil des Wassers in gebundenem Zustande annimmt. Man erhält genügende Übereinstimmung, wenn man $n + 1 = n'$,

[1]) l. c.

[2]) A. ch. ph. (5) 6, 290. 1875.

[3]) A. ch. ph. (5) 4, 467.

[4]) Th. U. III, 11.

also r = 1 setzt, und daher der wässerigen Salzsäure die Formel $HCl \cdot H^2O$ oder $H^2Cl \cdot OH$ zuschreibt, welche Thomsen auch aus anderen Gründen[1]) wahrscheinlich zu machen sucht. Die Konstante C findet Thomsen gleich 119·8 *K*.

6. Häufig bedient man sich der Bildung wässeriger Salzsäure aus Wasser und Chlor, um mittelst des dabei freiwerdenden Sauerstoffes Oxydationswirkungen auszuführen. Die entsprechende Wärmetönung berechnet sich folgendermassen

$$2\,H + 2\,Cl + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{H\,Cl\,Aq} + 786\,K$$
$$2\,H + O = \mathrm{H^2O} + 684\,K$$
$$2\,Cl + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{H\,Cl\,Aq} + O + 102\,K.$$

Für jedes Atom des auf diese Weise übertragenen Sauerstoffs werden 102 *K* frei; um ebensoviel mehr Wärme giebt ein derartiger Oxydationsprozess, als ein durch freien Sauerstoff ausgeführter.

7. Bei der Wirkung der Salzsäure auf Oxyde bildet sich neben dem Chlorid Wasser. Will man die Bildungswärme des Chlorids aus der des Oxyds und der beobachteten Wärmetönung berechnen, so muss die Bildungswärme des Wassers abgezogen werden. Um die Wiederholung dieser Rechnung zu sparen, sei sie hier ausgeführt: der Unterschied beträgt 51 *K* für jedes Atom Chlor. Ist also die Bildungswärme eines Oxyds A, und die Wärmetönung bei Einwirkung der Salzsäure auf dasselbe B, so ist die Bildungswärme des Chlorids $A + B - n \times 51\,K$, wo n die Zahl der Chloratome in der Verbindung ist.

c. Unterchlorige Säure.

1. Favre hat[2]) die Bildungswärme der unterchlorigen Säure durch Wechselzersetzung derselben mit Salzsäure, $HOCl + HCl = Cl^2 + H^2O$, zu bestimmen gesucht, doch ist die Reaktion nicht so scharf, dass sie für calorimetrische Zwecke geeignet wäre. Für besser hält er selbst eine indirekte Methode, die Bildung des unterchlorigsauren Kalis aus Kalilösung und Chlor: $2\,KOH + Cl^2 = KOCl + KCl$, für welche Reaktion er im Mittel 242 *K* fand. Der gleiche Versuch ist später von Thomsen[3]) und Berthelot[4]) gemacht worden, und hat ersterem ein gleiches Resultat ergeben, 246 *K* mit Natronlauge. Berthelot fand mit Natronlauge 253 *K*, mit Kali 254 *K*. Wir ziehen den Wert von Thomsen vor.

[1]) Th. U. II, 430.
[2]) Journ. de pharm. (3) 24, 241. 1853.
[3]) Pogg. 151, 194. 1874 u. J. pr. Ch. (2) 11, 133. 1875. Th. U. II, 127.
[4]) A. ch. ph. (5) 5, 322.

Die fragliche Reaktion ist folgendermassen zu formulieren:

$$2\,\mathrm{Na\,OH\,Aq} + Cl^2 = \mathrm{Na\,Cl \cdot Aq} + \mathrm{NaO\,Cl\,Aq} + 246\,K.$$

Da nun (s. w. u.)

$$(-)\ \mathrm{NaO\,H\,Aq} + \mathrm{H\,Cl \cdot Aq} = \mathrm{Na\,Cl\,Aq} + 137\,K$$
$$(-)\ \mathrm{NaO\,H\,Aq} + \mathrm{H\,O\,Cl \cdot Aq} = \mathrm{NaO\,Cl\,Aq} + 100\,K$$
$$(-)\ Cl + H + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,Cl\,Aq} + 393\,K$$
$$(+)\ H^2 + O = \mathrm{H^2\,O} + 684\,K$$

so folgt

$$Cl + \mathrm{O} + H + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,O\,Cl \cdot Aq} + 300\,K.$$

2. Thomsen hat noch auf eine andere Art die Bildungswärme der unterchlorigen Säure bestimmt,[1]) indem er dieselbe mit Jodwasserstoffsäure zerlegte; er erhielt

$$(-)\ \mathrm{H\,O\,Cl\,Aq} + 2\,\mathrm{H\,J\,Aq} = 2\,\mathrm{J} + \mathrm{H\,Cl\,Aq} + \mathrm{H_2O} + 514\,K$$

Wird dies verbunden mit

$$(+)\ H + Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,Cl \cdot Aq} + 393\,K$$
$$(+)\ H^2 + O = \mathrm{H^2\,O} + 684\,K$$
$$(-)\ H^2 + \mathrm{J}^2 + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{H\,J \cdot Aq} + 263\,K$$

so folgt wiederum

$$H + O + Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,O\,Cl \cdot Aq} + 300\,K$$

übereinstimmend mit der ersten Messung.

3. Da es für thermochemische Rechnungen vielfach bequem ist, die Säuren als Anhydride und die Basen als Oxyde zu betrachten, indem alsdann bei der Salzbildung auf das entstehende Wasser keine Rücksicht zu nehmen ist, so soll auch die entsprechende Rechnung hier ausgeführt werden. Zieht man von

$$2\,H + 2\,O + 2\,Cl + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{H\,O\,Cl\,Aq} + 600\,K$$

ab

$$2\,H + O = \mathrm{H^2\,O} + 684\,K$$

so folgt

$$2\,Cl + O + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{H\,O\,Cl\,Aq} - 2 \times 42\,K.$$

Die Bildung der wässerigen unterchlorigen Säure aus Chlor, Sauerstoff und Wasser würde also unter Wärmeverbrauch erfolgen.

4. Das Anhydrid der unterchlorigen Säure, $\mathrm{Cl^2\,O}$, entsteht zwar nicht direkt aus dieser, kann aber leicht durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd erhalten werden. Beim Auflösen in Wasser entwickelt es Wärme

$$Cl^2\,O + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{H\,O\,Cl\,Aq} + 94\,K.$$

[1]) Th. U. II, 125.

Hieraus lässt sich berechnen, welche Wärmetönung bei der unmittelbaren Vereinigung von Chlor und Sauerstoff zu Cl^2O stattfinden müsste, indem man von

$$2H + 2O + 2Cl + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{HOClAq} + 600\,K$$

die Bildungswärme des Wassers, 684 K und die Absorptionswärme des Anhydrids, 94 K abzieht; es folgt

$$2Cl + O = Cl^2O - 178\,K.$$

Die direkte Bildung würde also unter starkem Wärmeverbrauch erfolgen. Thatsächlich findet sie auch nicht statt, wie denn überhaupt die mit einigermassen erheblichem Wärmeverbrauch verknüpften chemischen Vorgänge entweder gar nicht, oder nur unter besonderen Umständen stattfinden.

5. Die wässerige unterchlorige Säure wirkt stark oxydierend, indem sie in Salzsäure übergeht. Zieht man von der Bildungswärme der letzteren die der unterchlorigen Säure ab, so folgt

$$\mathrm{HOClAq} = \mathrm{HCl\cdot Aq} + O + 93\,K.$$

Der Übergang erfolgt also unter Wärmeentwicklung. Dieselbe wird noch grösser, wenn man den Vorgang in alkalischer Lösung ausführt, weil alsdann durch den Unterschied der Neutralisationswärmen die Reaktionswärme bis auf 132 K gesteigert wird.

3. Chlorsäure.

1. Favre hat[1]) durch Einwirkung von Chlor auf konzentrierte Kalilauge, die mit chlorsaurem Kali gesättigt war, die Bildungswärme des festen Kaliumchlorats zu bestimmen versucht, doch sind seine Resultate ziemlich ungenau.

Thomsen[2]) reduzierte Chlorsäure durch schweflige Säure. Der Vorgang erfolgt etwas langsam und ist daher nicht gut zu messen, doch war kein geeigneterer zu finden.

$$(-)\ \mathrm{HO\cdot ClO^2Aq} + 3\,\mathrm{SO^2Aq} = \mathrm{HCl\cdot Aq} + 3\,\mathrm{H^2SO_4Aq} + 2063\,K.$$

Nun ist für die Oxydation der schwefligen Säure durch freien Sauerstoff (s. w. u.) gefunden worden

$$(+)\ 3\,\mathrm{SO^2Aq} + 3\,O = 3\,\mathrm{H_2SO^4Aq} + 1909\,K;$$

ferner ist $(+)\ H + Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{HClAq} + 393\,K,$

so dass $H + Cl + 3\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{HOClO^2Aq} + 239\,K.$

---

[1]) Journ. de pharm. (3) 24, 311. 1853.

[2]) J. pr. Ch. (2) 11, 137. 1875. Th. U. II, 141.

2. Die Zahl wird durch alte Versuche von Thomsen [1]), bei welchen ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Eisenoxyd durch die Hitze einer Wasserstoffflamme zersetzt wurden, bestätigt. Indem eine bestimmte Wasserstoffmenge einmal für sich verbrannte, ein anderes Mal dabei das Kaliumchlorat zersetzte, konnte aus dem Unterschied der beiden Wärmemengen die Zersetzungswärme des Kaliumchlorats erschlossen werden. Es wurde erhalten:

$$(-)\ \mathrm{K\,O\,ClO^2 = K\,Cl} + 3\,O = 97\,K.$$

Um hieraus die Bildungswärme der Chlorsäure zu erhalten, denken wir uns zunächst das Chlorat in Wasser gelöst

$$(+)\ \mathrm{K\,O\,Cl\,O^2 + Aq = K\,O\,Cl\,O^2\,Aq} - 100\,K$$

und in Kali und freie Säure zerlegt

$$(+)\ \mathrm{K\,O\,Cl\,O^2\,Aq = K\,OH\,Aq + HO \cdot Cl\,O^2\,Aq} - 138\,K.$$

Das gleiche soll mit dem Chlorkalium geschehen

$$(-)\ \mathrm{K\,Cl + Aq = K\,Cl \cdot Aq} - 44\,K$$
$$(-)\ \mathrm{K\,Cl\,Aq = K\,OH\,Aq + H\,Cl\,Aq} - 138\,K.$$

Hieraus ergiebt sich, wenn man die Gleichungen mit dem vorgemerkten Zeichen multipliziert und alles addiert

$$\mathrm{H\,Cl\,Aq} + 3\,O = \mathrm{H\,O \cdot Cl\,O^2\,Aq} - 153\,K.$$

Addiert man weiter

$$H + Cl + \mathrm{Aq = H\,Cl \cdot Aq} + 393\,K$$

so folgt

$$H + Cl + 3\,O + \mathrm{Aq = H\,O \cdot Cl\,O^2\,Aq} + 240\,K$$

sehr übereinstimmend mit der ersten Zahl.

3. Auch von Berthelot [2]) liegen Versuche vor, dieselbe Zahl zu bestimmen. Er zerlegte Baryumchlorat mit schwefliger Säure und fand in 6 Versuchen

$$\mathrm{Ba\,Cl^2\,O^6\,Aq + 6\,SO^2\,Aq = Ba\,SO_4 + 2\,H\,Cl \cdot Aq + 5\,H^2\,SO^4\,Aq} + 2 \times 2143\,K.$$

Ferner bestimmte er direkt

$$\mathrm{Ba\,Cl^2\,O^6\,Aq + H^3\,SO^4\,Aq = Ba\,SO^4 + 2H\,O\,ClO^2\,Aq} + 2 \times 46\,K.$$

Daraus folgt

$$\mathrm{HO \cdot Cl\,O^2\,Aq + 3\,SO^2\,Aq = H\,Cl\,Aq + 3\,H^2\,S\,O^4\,Aq} + 2097\,K.$$

---

[1]) Pogg. 88, 355. 1853; Th. U. II, 138.

[2]) A. ch. ph. (5) 10, 377. 1877.

Thomsen hat (S. 61) für diese Reaktion 2063 K gefunden. Um den Unterschied, 34 K, würde nach Berthelots Messung die Bildungswärme der Chlorsäure zu verkleinern sein. Wir behalten Thomsens Wert bei.

4. Als Anhydrid betrachtet, hat Chlorsäure die Bildungswärme

$$2\,Cl + 5\,O + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{H\,Cl\,O^3\,Aq} - 2 \times 102\,K.$$

Dieselbe ist also gleichfalls negativ, wie die der unterchlorigen Säure.

Die Zersetzung der Chlorsäure durch verdünnte Salzsäure in Chlor und Wasser erfolgt unter starker Wärmeabsorption, — 154 K, wenn man das Chlor gasförmig annimmt; für gelöstes Chlor wird die Zahl kleiner.

5. Chlorsaures Kali bildet sich aus Chlor und Kali, wenn die Lösung heiss und konzentriert ist; ist sie kalt und verdünnt, so entsteht unterchlorigsaures Kali. Berechnet man die Wärmemengen, welche dabei frei werden,[1]) so findet man

$$6\,\mathrm{K\,OH\,Aq} + 6\,Cl = 3\,\mathrm{K\,O\,Cl\,Aq} + 3\,\mathrm{K\,Cl\,Aq} + 738\,K$$
$$6\,\mathrm{K\,OH\,Aq} + 6\,Cl = \mathrm{K\,O\,Cl\,O^2\,Aq} + 5\,\mathrm{K\,Cl\,Aq} + 979\,K$$
$$6\,\mathrm{K\,OH\,Aq} + 6\,Cl = 3\,O + 6\,\mathrm{K\,Cl\,Aq} + 1113\,K.$$

Es ist bemerkenswert, dass am leichtesten die erste Reaktion, Bildung des unterchlorigsauren Kalis, erfolgt, welche die geringste Wärme liefert; erst bei höherer Temperatur findet die zweite statt, und die dritte, mit der stärksten Wärmeentwicklung verbundene, erfolgt gar nicht in wässeriger Lösung. Thomsen weist daher auf ein „Gesetz des kleinsten äusseren Effektes“ hin, nach welchem derjenige Prozess von mehreren möglichen bei niederer Temperatur verläuft, bei welchem die geringere Wärmemenge frei wird. Dies Gesetz steht in einem markanten Kontrast mit der sehr allgemein giltigen Regel, dass die mit Wärmeentwicklung verbundenen Vorgänge im Allgemeinen gern und leicht eintreten und verlaufen. Berthelot nimmt dagegen in solchen Fällen eine „Tendenz zur Erhaltung des Typus“ an.

e. Überchlorsäure.

1. Die ungewöhnliche Beständigkeit der wässerigen Überchlorsäure gegenüber reduzierenden Mitteln, und ihre an höhere Temperatur gebundene Entstehung hat die Messung ihrer Bildungswärme lange verhindert. Erst neuerdings hat Berthelot[2]) ein wenn auch nicht sehr vollkommenes Mittel gefunden, dieses Problem zu lösen. Er verpuffte

[1]) Thomsen, Th. U. II, 143.

[2]) A. ch. ph. (5) 27, 214. 1882.

organische Substanzen, wie pikrinsaures Kali und Ammoniak, einmal mit überchlorsaurem Kali, und sodann mit reinem Sauerstoff und fand, dass im ersten Falle 86 und 65, Mittel 75 *K* weniger frei wurden, als im zweiten. Es ist also

$$KClO^4 = KCl + 4\,O - 75\,K.$$

Da die Bildungswärme des Chlorkaliums (s. w. u.) 1056 *K* beträgt, so haben wir

$$K + Cl + 4\,O = KClO^4 + 1131\,K.$$

Die Lösungs- und Neutralisationswärme des überchlorsauren Kalis betragen nach Berthelots Messungen — 121 *K* und 143 *K*. Unter Berücksichtigung dieser Werte, der Bildungswärme des gelösten Kalis 165 *K* und des Wassers, erhält man die Bildungswärme der gelösten Überchlorsäure

$$H + Cl + 4\,O + Aq = HClO^4\,Aq + 386$$

oder auf Chlor und Sauerstoff bezogen

$$2\,Cl + 7\,O + Aq = 2\,HClO^4\,Aq + 42\,K.$$

Im Gegensatz zu allen niederen Oxydationsstufen des Chlors erfolgt die Bildung der Überchlorsäure aus Chlor und Sauerstoff unter Wärmeentwicklung.

2. Die Lösungswärme der wasserfreien Chlorsäure, $HClO^4$, in Wasser ist ungewöhnlich hoch, + 203 *K*. Die Hydrate $HClO^4 \cdot H^2O$ (krystallisiert) und $HClO^4 \cdot 2\,H^2O$ zeigen nur 77 und 53 *K*, so dass das erste Wasseratom bei weitem die meiste Wärme entwickelt. Berthelot hat (l. c. 222) eine Tabelle über die Verdünnungswärme der Überchlorsäure gegeben, auf die hier verwiesen sei.

Die Bildungswärme der wasserfreien Chlorsäure aus den Elementen beträgt somit

$$H + Cl + 4\,O = HClO^4 + 183\,K.$$

§. 4. Brom und seine Verbindungen.

a. Brom.

Die spezifische Wärme des flüssigen Broms beträgt nach Andrews 0·1071, nach Regnault nimmt sie mit der Temperatur zu und beträgt zwischen — 6° und + 10° 0·1051, zwischen 13° und 58° 0·1129. Die Atomwärme wird dadurch 0·0841 bis 0·0903 pro Grad.

Für die Schmelzwärme giebt Regnault 16·2 cal. pro Gramm, also für Br = 80 g 12·96 *K*. Die spezifische Wärme des festen Broms ist nach demselben 0·0843 zwischen — 78° und — 9°, die Molekularwärme 0·0674. Beide sind nicht sehr verschieden von den entsprechen-

den Werten im flüssigen Zustande. Brom nähert sich in dieser Beziehung den Metallen und verhält sich ganz anders als das Wasser.

Die Verdampfungswärme ist von Andrews gleich 45·6 cal. (oder 36·5 K) bestimmt worden. Regnault giebt für die Wärme, welche erforderlich ist, um 1 g Brom von 0° in Dampf von der Siedetemperatur 63° zu verwandeln 50·95 cal. an; die Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur beträgt für Br = 80 g 36 K, sehr nahe der Zahl von Andrews.

Die spezifische Wärme des Bromdampfes bei konstantem Druck ist 0·0555, die Atomwärme daher 0·444, nahe der des Chlors.

b. Bromwasserstoff.

1. Favre und Silbermann zerlegten im Quecksilbercalorimeter gelöste Bromwasserstoffsäure mit Chlor und fanden dabei eine Wärmeentwicklung von 118 K. Diese Zahl kommt der Messung von Thomsen[1]) ziemlich nahe. Durch Zerlegung von Bromkaliumlösung mit Chlor ergab sich

$$\mathrm{K\,Br\,Aq} + Cl = \mathrm{K\,Cl\,Aq} + \mathrm{Br\,Aq} + 115\,K.$$

Da Bromwasserstoff mit Kali dieselbe Neutralisationswärme hat wie Chlorwasserstoff, so kann man schreiben

$$(-)\quad \mathrm{H\,Br\,Aq} + Cl = \mathrm{H\,Cl\,Aq} + \mathrm{Br\,Aq} + 115\,K$$

und da

$$(+)\quad H + Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,Cl\,Aq} + 393\,K,$$

so ist

$$H + \mathrm{Br\,Aq} = \mathrm{H\,Br\,Aq} + 278\,K.$$

Das Brom bleibt gelöst; um die Rechnung auf Brom in Substanz zu führen, ist die Lösungswärme desselben bestimmt worden

$$\mathrm{Br} + \mathrm{Aq} = \mathrm{Br\,Aq} + 5\,K;$$

somit ist

$$H + \mathrm{Br} + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,Br\,Aq} + 283\,K.$$

Wollte man des Vergleiches mit Chlorwasserstoff halber das Brom gasförmig annehmen, so wäre dessen latente Wärme mit 37 K in Rechnung zu bringen; alsdann wäre

$$H + Br + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,Br\,Aq} + 320\,K.$$

2. Von Berthelot ist früher die Bildungswärme der wässerigen Bromwasserstoffsäure zu 298 K angegeben worden. Neuere Versuche,[2]) bei denen Brom in schwefliger Säure aufgelöst wurde, gaben

[1]) Pogg. 148, 192. 1873.

[2]) A. ch. ph. (5) 13, 15. 1878.

$$SO^2 Aq + 2Br = SO^3 Aq + 2H Br Aq + 544 K,$$

woraus auf Grundlage der weiter unten mitzuteilenden Werte über die Oxydation der schwefligen Säure nach Thomsen die Bildungswärme der wässerigen Bromwasserstoffsäure sich zu 296 *K* ergiebt. Der Unterschied von 13 *K* ist nicht unbeträchtlich, und es ist schwer zu entscheiden, auf wessen Seite der Fehler liegt. Der Gleichförmigkeit der Rechnung wegen behalte ich wie gewöhnlich den Wert von Thomsen bei, obwohl mir in diesem Falle der von Berthelot wahrscheinlicher vorkommt.

3. Die Bildungswärme des gasförmigen Bromwasserstoffs ergiebt sich aus den obigen Zahlen durch Subtraktion der Lösungswärme desselben. Für diese hatten Favre und Silbermann 191 *K*, Thomsen 199 und Berthelot[1]) 200 gefunden. Mit Thomsens Wert

$$HBr + Aq = HBr Aq + 199 K$$

folgt

$$H + Br = HBr + 121 K$$

oder für flüssiges Brom

$$H + Br = HBr + 84 K.$$

Die Zahlen sind weit kleiner, als die entsprechenden für Chlorwasserstoff.

4. Auch über die Verdünnungswärme konzentrierter Bromwasserstofflösungen hat Berthelot[2]) Messungen angestellt, welche er durch die Interpolationsformel $2 = \frac{120 \cdot 6}{n} - 2$ darstellt (vgl. S. 58). Über $n = 40$ hinaus ist das letzte Glied zu unterdrücken. Die Formel ist schlecht gewählt und stellt auch die Versuche nicht gut dar. Thomsen[3]) hat gleichfalls die Verdünnungswärme gemessen.

c. Unterbromige Säure.

1. Thomsen[4]) leitete mittelst eines trockenen Luftstromes Bromdampf in Natronlauge und erhielt dabei

$$2 Na OH Aq + Br^2 = NaBr Aq + NaO Br Aq + 173 K.$$

Die analoge Einwirkung von Bromwasser auf Kali ergab

$$2 K O H Aq + 2Br Aq = K Br Aq + K O Br Aq + 89 K.$$

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 477. 1875.
[2]) ib.
[3]) Th. U. III, 72.
[4]) Th. U. II, 149.

Fügt man hierzu die Vergasungs- und Lösungswärme des Broms, $74\,K + 10\,K$, so folgt $173\,K$, wie oben gefunden.

Aus dieser Zahl lässt sich nun die Bildungswärme der unterbromigen Säure aus den Elementen ebenso wie die der unterchlorigen Säure (S. 60) berechnen; dabei ist die Neutralisationswärme beider Säuren als gleich angenommen. Es folgt

$$H + \mathrm{Br} + O + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,O\,Br \cdot Aq} + 261\,K$$

oder auf gasförmiges Brom bezogen

$$H + Br + O + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,O\,Br\,Aq} + 298\,K$$

fast gleich der für unterchlorige Säure gefundenen Zahl $300\,K$.

Für das Anhydrid haben wir

$$2\,\mathrm{Br} + O + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{H\,O\,Br\,Aq} - 2 \times 81\,K.$$

2. Durch Auflösen von flüssigem Brom in Natronlauge erhielt Berthelot[1]) $120\,K$ für 2Br. Kali gab ebensoviel, Baryt $114\,K$.

Mit Thomsens Zahlen zeigen diese Werte ziemlich beträchtliche Unterschiede, etwa $20\,K$, wenn man sie auf vergleichbare Zustände reduziert. Wir benutzen ferner die Zahlen von Thomsen.

d. Bromsäure.

1. Thomsen[2]) reduzierte Bromsäure mit Zinnchlorür zu Bromwasserstoff

$$\mathrm{H\,Br\,O^3\,Aq} + 3\,\mathrm{Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq} = \mathrm{H\,Br\,Aq} + \mathrm{Sn\,Cl^4\,Aq} + 2132\,K.$$

Nun ist nach später zu machenden Angaben

$$3\,\mathrm{Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq} + 3\,O = 3\,\mathrm{Sn\,Cl^4\,Aq} + 1972\,K,$$

ferner war oben gefunden

$$H + \mathrm{Br} + \mathrm{Aq} = \mathrm{HBr\,Aq} + 283\,K,$$

somit ist

$$H + \mathrm{Br} + O + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,Br\,O^3\,Aq} + 123\,K.$$

Die Bildungswärme der Bromsäure ist viel kleiner, als die der Chlorsäure, womit die leichte Zersetzung derselben schon in gelinder Wärme in Beziehung steht. Beim Zerfall in Bromwasserstoff und Sauerstoff werden $150\,K$ frei.

Die Bildungswärme aus Brom, Sauerstoff und Wasser beträgt

$$2\mathrm{Br} + 5\,O + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{H\,Br\,O^3\,Aq} - 2 \times 218\,K.$$

---

[1]) A. ch. ph. (5) 13. 19. 1878.

[2]) J. pr. Ch (2) 11, 145. 1875. Th. U. II. 150.

2. Berthelot[1]) hat bromsaures Kali mit schwefliger Säure reduziert, während eine grosse Menge Salzsäure zugegen war. Leider giebt er gar keine Versuchszahlen, sondern nur das Endresultat

$$2\,Br + 5\,O + Aq = 2H\,Br\,O^3\,Aq - 2 \times 248\,K.$$

Die Zahl unterscheidet sich um 30 K von Thomsens Wert, doch kann sie aus Mangel an Belegen nicht kontrolliert werden; weiterhin soll demgemäss der letztere benutzt werden.

§ 5. Jod und seine Verbindungen.

a. Jod.

1. Die spezifische Wärme des festen Jods ist 0·0541 (Regnault), die Atomwärme daher 0·0687 K. Im flüssigen Zustande zeigt es nach Favre und Silbermann[2]) genau den doppelten Wert 0·1082, respektive 0.1374 K. Die Schmelzwärme beträgt nach denselben — 11·71 cal. für die Gewichtseinheit, also — 15·0 K für das Atomgewicht, die Verdampfungswärme — 23·95, resp. 30·4 K. Die spezifische Wärme des Joddampfes ist nicht gemessen worden; sie wird jedenfalls interessante Verhältnisse bei höheren Temperaturen zeigen, da daselbst die beginnende Dissociation ihre Wirkung äussern muss (I, 165). Man könnte durch Messung derselben zu einer Bestimmung der Verbindungswärme der Jodatome, $2\,J = J^2$, gelangen.

Auf einem anderen Wege, dessen Einzelheiten hier nicht besprochen werden können, hat Boltzmann[3]) eine Bestimmung dieser Zahl ermöglicht. Indem er nämlich die kinetische Gastheorie auf das Dissociationsproblem anwendete, erhielt er einen Ausdruck, welcher die Temperatur, den Druck, den Dissociationsgrad und die Verbindungswärme der dissociierten Stoffe enthält. Weiss man die drei ersten, so lässt sich die letzte berechnen. Auf Grundlage der Versuche von Meier und Crafts (I, 165) führte Boltzmann die Rechnung aus und erhielt

$$J^2 = 2\,J - 285\,K.$$

Es ist hervorzuheben, dass die Richtigkeit der Formel an den später zu besprechenden Versuchen mit Stickstoffhyperoxyd geprüft und bestätigt wurde.

2. Die Lösungswärme des Jods in wässeriger Jodwasserstoffsäure ist nach Thomsen gleich Null; es kompensiert sich unzweifelhaft die negative Lösungs- mit der positiven Verbindungswärme. In Schwefelkohlenstoff löst sich Jod[4]) unter Bindung von — 2·4 K.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 13, 18. 1878. [2]) C. r. 29, 450. 1849.
[3]) Wied. 22, 72. 1884. [4]) Ogier, C. r. 92, 84. 1881.

b. Jodwasserstoff.

1. Favre und Silbermann[1]) fanden bei der Zerlegung wässeriger Jodwasserstoffsäure durch Chlor eine Wärmeentwicklung von 709·5 cal. pro Gramm Chlor, also 252 K pro Äquivalent.

Sicherer ist der von Thomsen[2]) durch Zerlegung von Jodkaliumlösung durch Chlor gefundene Wert 262 K. Da die Neutralisationswärmen der Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure sehr nahe gleich sind, so kann geschrieben werden

$$\mathrm{H\,J\,Aq} + Cl = \mathrm{H\,Cl\,Aq} + \mathrm{J} + 262\,K;$$

da
$$H + Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,Cl\,Ap} + 393\,K$$

folgt
$$H^4 + \mathrm{J} + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,J\,Aq} + 131\,K.$$

2. Für die Absorption des Jodwasserstoffes in Wasser haben Favre und Silbermann[3]) 189 K gefunden. Thomsen bestimmte den Wert genauer auf 192 K und Berthelot und Jungfleisch[4]) fanden 196 K. Benutzen wir die Zahl von Thomsen, so folgt, da

$$HJ + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,J\,Aq} + 192\,K,$$
$$H + \mathrm{J} = HJ - 61\,K.$$

Die Bildungswärme der gasförmigen Jodwasserstoffsäure ist also negativ; die beiden Elemente vereinigen sich unter Wärmeabsorption. Zwar findet die Verbindung des Wasserstoffs nicht mit festem Jod statt, wohl aber mit Joddampf unterhalb der Rotglut. Aus den oben gegebenen Daten lässt sich berechnen, dass bei 180⁰, dem Siedepunkte des Jods, die Bildungswärme noch —4 K beträgt; bei höheren Temperaturen wird sich dieser Wert nicht wesentlich ändern. Wir haben also hier den Fall, dass sich eine Verbindung aus ihren Elementen unter Wärmeabsorption bildet. Freilich ist diese gering, und unter denselben Verhältnissen zersetzt sich Jodwasserstoff zum Teil in seine Elemente, indem sich zwischen ihnen und der unzersetzten Verbindung ein chemisches Gleichgewicht herstellt.

3. Eine wässerige Lösung von Jodwasserstoffsäure wird leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Dem entspricht, dass die Bildungswärme des Wassers viel grösser ist, als die doppelte der Jodwasserstoffsäure, so dass die Reaktion

$$2\,\mathrm{H\,J.Aq} + O^2 = \mathrm{H^2\,O} + \mathrm{J} + \mathrm{Aq} + 420\,K$$

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 453. 1853.
[2]) Pogg. 148, 195. 1873.
[3]) ib. S. 412.
[4]) A. ch. ph. (5) 4, 481. 1875.

unter starker Wärmeentwicklung stattfindet. Die gleiche Rechnung giebt für Bromwasserstoff $+ 116\,K$, für Chlorwasserstoff $- 102\,K$. Obwohl die Oxydation des Bromwasserstoffs durch freien Sauerstoff gleichfalls eine bedeutende Wärmemenge frei machen würde, findet sie, wie bekannt, nicht statt, ebensowenig wie Chlorwasserstoff oxydiert wird.

4. Auch von Berthelot sind über die Bildungswärme des Jodwasserstoffs Mitteilungen [1]) gemacht worden. Es wurde Jod in einem Überschusse schwefliger Säure aufgelöst

$$SO^2\,Aq + 2\,J = S\,O^3\,Aq + 2\,H\,J\,Aq + 218\,K$$

woraus folgt

$$H + J + Aq = H\,J\,Aq + 133\,K$$

sehr nahe dem Wert von Thomsen.

5. Die Verdünnungswärme konzentrierter Jodwasserstofflösungen ist gleichfalls von Berthelot [2]) gemessen worden. Die Ergebnisse stellt er durch die Formel $Q = \frac{117\cdot 4}{n} - 5\cdot 0\,K$ zwischen $n = 3$ und $n = 20$ dar, darüber hinaus durch $Q = \frac{195\cdot 7}{n}$, wobei Q die Wärmemenge ist, welche bei der Verdünnung einer Säure von der Zusammensetzung $H\,J + n\,H^2O$ mit einer grossen Wassermenge frei wird.

Auch von Thomsen [3]) liegen ähnliche Untersuchungen vor. Ein besonderes Interesse knüpft sich zur Zeit nicht an diese Zahlen.

c. Jodsäure.

1. Durch Wechselwirkung zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff erhielt Thomsen [4])

$$(-)\ 5\,H\,J.Aq + H\,J\,O^3\,Aq = 6\,J + 3\,H^2O + Aq + 833\,K$$

Da nun $5\,H + 5\,J + Aq = 5\,H\,J\,Ap + 658\,K$

und $3\,H^2 + 3\,O = 3\,H^2O + 2051\,K$

folgt $H + J + 3\,O + Aq = H\,J\,O^3\,Aq + 560\,K.$

Jodsäure in wässeriger Lösung bildet sich aus den Elementen mit einer sehr grossen Wärmeentwicklung, welche die der Chlorsäure und Bromsäure weit übertrifft.

2. Diese Zahl kontrollierte Thomsen weiter durch die Bildung wässeriger Jodsäure aus Jodwasserstoff und unterchloriger Säure. Es ergab sich

---

[1]) A. ch. ph. (5) 13, 17. 1878.

[2]) A. ch. ph. (5) 4, 481. 1875.

[3]) Th. U. III, 75.

[4]) Pogg. 151, 198. 1873. u. J. pr. Ch. (2) 11, 147. 1875. Th. U. II, 155.

$$3\,HOCl\,Aq + HJ.Aq = HJO^3\,Aq + 3\,HCl\,Aq + 707\,K.$$

Combiniert man dies mit (S. 61)

$$3\,HOCl\,Aq = 3\,HCl\,Aq + 3\,O + 281\,K$$

und $$H + J + Aq = HJ\,Aq + 131\,K$$

so folgt wieder

$$H + J + 3\,O + Aq = HJO^3\,Aq + 557\,K.$$

3. Um den Übergang auf die krystallisierte Säure und das Anhydrid zu machen, hat Thomsen beide in Wasser gelöst; er fand

$$HO.JO^2 + Aq = HO\,JO^2\,Aq - 22\,K$$
$$J^2O^5 + Aq = 2\,HO\,JO^2\,Aq - 18\,K$$

woraus $$J^2O^5 + H^2O = 2\,HO\,JO^2 + 26\,K.$$

Aus diesen Zahlen folgt, dass Jod und Sauerstoff sich unter erheblicher Wärmeentwicklung zu Jodsäure vereinigen. Speziell für die Bildung des Anhydrids ist

$$2\,J + 5\,O = J^2O^5 + 453\,K.$$

Es ist das eine Wärmeentwicklung, welche die Verbindungswärme des Chlors mit Wasserstoff übertrifft. Trotzdem lässt sich das Anhydrid nicht direkt erhalten und zerfällt schon bei gelinder Hitze leicht in seine Bestandteile. Hier ist wieder ein Beispiel dafür, wie unsicher die Schlüsse aus den chemischen Eigenschaften auf die Wärmeerscheinungen und umgekehrt sind.

4. Die Jodsäure dient oft zu Oxydationszwecken, obwohl sie ihren Sauerstoff unter Wärmeabsorption hergiebt. Die entsprechende Gleichung erhält man leicht aus den oben gegebenen

$$HO\,JO^2\,Aq = HJ\,Aq + 3\,O - 426\,K.$$

5. Berthelot[1]) hat Jod in Kali gelöst. Dabei macht sich zuerst ein Fallen des Thermometers geltend, der Bildung von Hypojodat entsprechend, und später ein Steigen, wenn die Umwandlung in Jodat stattfindet; der gesamte thermische Effekt ist schwach negativ, nahezu Null.

Es ist also

$$6\,J + 6\,KOH\,Aq = 5\,KJ\,Aq + KJO^3\,Aq - 6\,K.$$

Die Neutralisationswärme der Jodwasserstoffsäure ist 136 K, die der Jodsäure nach Berthelot 143 K; dadurch wird

[1]) A. ch. ph. (5) 13, 20. 1878.

$$6\,J + 3\,H^2O + Aq = 5\,HJ\,Aq + HJO^3\,Aq - 829\,K$$

und substituiert man die bekannten Bildungswärmen, so ist

$$H + J + 3\,O + Aq = HJO^3\,Aq + 573\,K.$$

Der Unterschied gegen Thomsens Wert kann nicht befremden, da die Unsicherheiten der in die Rechnung eingehenden Werte sich mit fünffachem Betrage geltend machen.

Die Lösungswärme der Jodsäure fand Berthelot $-27\,K$, die der wasserfreien $-16\,K$. Ein Hydrat $J^2O^5.2\,HJO^3$ gab $-57\,K$.

d. Überjodsäure.

1. Thomsen[1]) reduzierte eine wässerige Lösung von Überjodsäure mit Zinnchlorür

$$(-)\ H^5JO^6\,Aq + 4\,SnCl^4H^2\,Aq = HJ\,Aq + 4\,SnCl^4\,Aq + 2285\,K$$

da $\quad (+)\ 4\,SnCl^4H^2\,Aq + O^4 = 4\,SnCl^4\,Aq + 2630\,K$

$\quad (+)\ H + J + Aq = HJ\,Aq + 131\,K$

und $\quad (+)\ 2\,H^2 + O^2 = 2\,H^2O + 1367\,K$

so folgt $\quad 5\,H + 6\,O + J + Aq = H^5JO^6\,Aq + 1843\,K.$

Die grosse Zahl rührt hauptsächlich von der Vereinigung der fünf Wasserstoff- und Sauerstoffatome her. Sieht man die Säure als HJO^4 an, so fällt die Bildungswärme von $2\,H^2O$ weg, und es wird

$$H + 4\,O + J + Aq = HJO^4\,Aq + 476\,K.$$

Für die Bildung aus Jod und Sauerstoff endlich ist

$$2\,J + 7\,O + Aq = 2\,H^5JO^6\,Aq + 2 \times 134\,K.$$

2. Die Lösungswärme der krystallisierten Säure ist nach Thomsen

$$H^5JO^6 + Aq = H^5JO^6\,Aq - 14\,K$$

so dass die Bildungswärme der festen Säure auf 1857, resp. 490 K steigt.

Dieselben Bemerkungen über das Missverhältniss zwischen Bildungswärme und Stabilität, welche bei der Jodsäure gemacht wurden, gelten auch hier.

e. Chloride des Jods.

1. Bei der Zersetzung von einfach Chlorjod mit schwefliger Säure fand Berthelot[2]) 414 K:

$$JCl + SO^2\,Aq = HCl\,Aq + HJ\,Aq + H^2SO^4\,Aq + 414\,K.$$

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 11, 150.

[2]) A. ch. ph. (5) 21, 370. 1880.

Daraus folgt die Bildungswärme 63 *K*. Andererseits wurde im Calorimeter Jod und Chlor in äquivalenter Menge vereinigt; es ergab sich 68 *K*. Die Schmelzwärme ergab sich annähernd zu — 23 *K*.

Für das Trichlorid wird ohne alle Einzelheiten die Bildungswärme 155, resp. 171, Mittel 163 *K* angegeben.

2. Thomsen[1]) erhielt durch direkte Synthese im Calorimeter

$$J + Cl = J\,Cl + 58\,K$$

und

$$J\,Cl + 2\,Cl = J\,Cl^3 + 157\,K$$

woraus

$$J + 3\,Cl = J\,Cl^3 + 215\,K$$

folgt. Die letzten Zahlen weichen sehr von denen Berthelots ab.

Bromjod, J Br, ist von Berthelot gleichfalls im Calorimeter dargestellt worden und zeigte die Bildungswärme + 25 *K*.

§. 6. Fluor und seine Verbindungen.

Da das Fluor nicht in freiem Zustande bekannt ist, so lässt sich die Bildungswärme der Fluorverbindungen nicht ermitteln; ferner vereinigt es sich nicht mit Sauerstoff, so dass an dieser Stelle nur der Fluorwasserstoff zu erwähnen ist.

Die Lösungswärme des Gases in Wasser ist von Guntz[2]) gemessen und gleich 118 *K* gefunden worden. Sie ist erheblich geringer als die der drei anderen Haloidwasserstoffsäuren. Beim Auflösen des flüssigen Fluorwasserstoffs beobachtete derselbe 46 *K*, so dass die Dampfwärme 72 *K* ausmacht.

Die Verdünnungswärme konzentrierter wässeriger Lösungen der Flusssäure ist nicht gross; sie beträgt für die Säure $H\,Fl \cdot \frac{1}{2} H^2O$ 20·5 *K*, für $H\,Fl \cdot 1\frac{2}{3} H^2O$ 7·2 *K*, für $H\,Fl \cdot 2\frac{1}{4} H^2O$ 4·5 *K*, für $H\,Fl \cdot 6\frac{1}{2} H^2O$ 1 *K* und ist darüber hinaus unmerklich. Aus diesen Resultaten weiss Guntz einen Sprung in der Wärmetönung bei $H\,Fl \cdot 2H^2O$ herauszurechnen, indem er zur Darstellung dieser fünf Daten nicht weniger als drei verschiedene Interpolationsformeln ansetzt.

§. 7. Schwefel und seine Verbindungen.

a. Schwefel.

1. Atomwärme 0·057 *K* (Regnault). Die Schmelzwärme beträgt nach Person — 9·4 cal. pro Gramm, also für das Atomgewicht 3·0 *K*. Für die Lösungswärme werden die Angaben weiter unten gemacht werden.

2. Favre und Silbermann[3]) fanden, dass bei der Verbrennung von

---

[1]) Th. U. II, 305.

[2]) A. ch. ph. (6) 3, 11. 1884.

[3]) A. ch. ph. (3) 34, 443. 1852.

monosymmetrischem Schwefel 733 *K* frei wurden, während der oktaedrische nur 710 *K* gab; die Umwandlung des ersteren in den letzteren bedingt also eine Wärmeentwicklung von 23 *K*. Wie der monosymmetrische Schwefel verhielt sich auch der amorphe.

Berthelot[1]) hat die Energieunterschiede der verschiedenen Modifikationen des Schwefels eingehend untersucht. Unlöslicher Schwefel aus Schwefelblumen wandelt sich in Berührung mit etwas Wasserstoffpersulfid ziemlich rasch in eine lösliche Modifikation um, wobei 0·86 *K* frei werden. Das entstandene Produkt löst sich in Schwefelkohlenstoff unter Absorption von — 4·93 *K*; oktaedrischer Schwefel hat dagegen nur eine Lösungswärme von — 4·10 *K*. Der Unterschied von 0·83 entspricht der Umwandlung der aus dem unlöslichen Schwefel erhaltenen Modifikation in oktaedrischen. Die Zahl stimmt nahe mit der oben erhaltenen für die Umwandlung von unlöslichem Schwefel in amorphen löslichen, so dass die Umwandlung von unlöslichem Schwefel in oktaedrischen ohne wesentliche Wärmewirkung vor sich geht.

3. Thomsen hat[2]) gleichfalls rhombischen und monosymmetrischen Schwefel verbrannt, beobachtete dabei aber einen viel kleineren Unterschied, als Favre und Silbermann, wenn auch in demselben Sinne; der rhombische Schwefel gab 6·4 *K* weniger Wärme aus. Die Zahl beträgt indessen nur ein Prozent der ganzen Verbrennungswärme und ist daher sehr unsicher.

b. Schwefelwasserstoff.

1. Regnault bestimmte die Molekularwärme des Gases zu 0·0827 *K*.

2. Durch Wechselwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, $2\,H^2S + SO^2 = 2\,S + 2\,H^2O$, beabsichtigten Favre und Silbermann[3]) die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs festzustellen, doch ist die Zahl ganz unzuverlässig, da die Reaktion gar nicht der Voraussetzung gemäss stattfindet.

M. P. Hautefeuille[4]) bewirkte die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf Schwefel, wobei ein glatter Austausch der mit Wasserstoff verbundenen Elemente eintritt. Benutzt wurde oktaedrischer Schwefel und es ergab sich

$$2\,HJ + \mathrm{S} = H^2S + 2\,\mathrm{J} + 137\,K;$$

da $$2\,H + 2\,J = 2\,HJ - 122\,K$$

so folgt $$\mathrm{S} + 2\,H = H^2S + 15\,K.$$

[1]) A. ch. ph. (4) 23, 462. 1872.

[2]) Th. U. II, 247.

[3]) A. ch. ph. (3) 37, 456. 1853.

[4]) C. r. 68, 1554. 1868.

Eine zweite Angabe über die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch unterchlorige Säure lässt sich nicht verwerten, da die unmittelbaren Zahlen nicht angegeben sind. Die Versuche sind mit dem Quecksilbercalorimeter angestellt und daher unzuverlässig. Thomsen[1]) benutzte die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch verdünnte Jodlösung, welche hierbei in Jodwasserstoff übergeht, während der Schwefel sich in amorpher, elastischer Form ausscheidet. Er beobachtete

$$2\,J + H^2 S + Aq = {}^*S + 2\,H\,J\,Aq + 216\,K.$$

Das Jod löst sich ohne Wärmetönung in der verdünnten Jodwasserstoffsäure, so dass es als fest in die Gleichung eingeführt wurde. Mit Rücksicht auf die Bildungswärme des Jodwasserstoffs hat man

$$2H + {}^*S = H^2 S + 47\,K.$$

Das Zeichen *S bedeutet den amorphen Schwefel.

In neuester Zeit hat Thomsen[2]) die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffs bestimmt, um die vom amorphen Schwefel herrührende Unsicherheit zu beseitigen. Er fand

$$H^2 S + 3\,O = H^2 O + S\,O^2 + 1367\,K$$

woraus

$$2H + S = H^2 S + 27\,K.$$

Ob der Unterschied von $20\,K$ bloss auf die verschiedenen Zustände des Schwefels zurückgeführt werden kann, ist zweifelhaft.

Die Lösungswärme des Schwefelwasserstoffs fand Thomsen gleich $+ 46\,K$, so dass

$$2H + S + Aq = H^2 S\,Aq + 73\,K.$$

4. Die höheren Sulfide des Wasserstoffs hat Sabatier[3]) untersucht. Er fand, dass bei der Zersetzung derselben durch eine geringe Menge Alkalisulfid, wobei letzteres unverändert bleibt, unabhängig vom Schwefelgehalt ($H^2 S^6$ bis $H^2 S^{10}$) sich rund $53\,K$ entwickeln, so dass

$$H^2 S^n = H^2 S + (n - 1)\,S + 53\,K.$$

Es ergiebt sich daraus eine Analogie zwischen dem Wasserstoffhyperoxyd und -sulfid, indem beide aus der niederen Wasserstoffverbindung unter Wärmeabsorption entstehen.

Da die Bildungswärme des gasförmigen Schwefelwasserstoffs $47\,K$ entwickelt, so folgt die Bildungswärme des Persulfids

$$2H + n\,S = H^2 S^n - 6\,K.$$

[1]) Pogg. 148, 376. 1873; Th. U. II, 60.
[2]) Th. U. IV, 188.
[3]) A. ch. ph. (5) 22, 82. 1881.

c. Schweflige Säure, SO_2.

1. Die Molekularwärme ist 0·0988 *K* (Regnault).

2. Die Verbrennungswärme des Schwefels zu Schwefeldioxyd ist zunächst von Dulong[1]) zu 832 *K* bestimmt worden. Später wurde für dieselbe Reaktion von Hess[2]) 823, von Andrews[3]) 738 *K* gefunden. Der letztere hebt hervor, dass in der Bildung von etwa 3 Proz. Schwefelsäureanhydrid bei der Verbrennung eine von den früheren Forschern übersehene Fehlerquelle liege.

3. Sehr ausführlich untersuchten Favre und Silbermann die Verbrennungswärme verschiedener Arten Schwefel. Was den Einfluss der verschiedenen Modifikationen anlangt, sind die Ergebnisse bereits oben mitgeteilt worden. Hier soll die Zahl für die stabile rhombische Modifikation mitgeteilt werden; sie beträgt

$$S + 2\,O = SO^2 + 710\,K;$$

für monoklinen und amorphen beträgt sie etwa 23 *K* mehr. Eine Bildung von Trioxyd hat nach den Autoren nicht stattgefunden.

Dieser Wert, das Mittel von neun Verbrennungen, die recht gut übereinstimmen, wurde 1878 von Berthelot[4]) in Zweifel gezogen. Bei vier Verbrennungen in seiner gläsernen Verbrennungskammer erhielt er nur 691 *K*; er schreibt das höhere Resultat der Bildung von Schwefeltrioxyd zu.

Indessen hat Thomsen[5]) unter Berücksichtigung der letzteren Fehlerquelle als Mittel von drei Versuchen eine Zahl erhalten, welche mit der von Favre und Silbermann (im Verbrennungscalorimeter) gefundenen übereinstimmt, was den rhombischen Schwefel betrifft, nämlich 711 *K*. Für monosymmetrischen Schwefel fand er wie Favre und Silbermann einen höheren Wert, doch beträgt der Unterschied nur wenig, 6 *K*.

5. Berthelot hat neuerdings[6]) seine Verbrennungen wiederholt und dabei auf verschiedene Weise das gebildete Schwefelsäureanhydrid bestimmt und in Rechnung gebracht. Das Resultat ist 694·0, 693·8 und 690·0, Mittel 693 *K*, fast gleich seinem früheren. Eine Entscheidung zwischen beiden Resultaten ist schwierig und muss der Zukunft überlassen werden; der Gleichförmigkeit wegen wird Thomsens Wert weiter benutzt werden.

---

[1]) C. r. 7, 871. 1838.
[2]) Pogg. 53, 501. 1841.
[3]) Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.
[4]) A. ch. ph. (5) 13, 5. 1878.
[5]) Th. U. II, 245.
[6]) A. ch. ph. (5) 22, 422. 1881.

6. Die Absorption der schwefligen Säure in Wasser entwickelt nach Favre und Silbermann[1]) 77 *K*. Dieselbe Zahl fand Thomsen[2])

$$SO^2 + Aq = H^2 S O.^3 Aq + 77 K$$

so dass die Bildungswärme der wässerigen schwefligen Säure wird

$$S + 2O + Aq = H^2 S O.^3 Aq + 788 K.$$

Gleichzeitig bestimmte Thomsen die Lösungswärme der flüssigen schwefligen Säure zu 15 *K*. Der Unterschied gegen die der gasförmigen, 77 — 15 = 62 *K* ist die latente Wärme des Schwefeldioxyds. Favre und Silbermann haben mit dem Quecksilbercalorimeter 60·5 *K* gefunden.

Neuerdings hat Berthelot[3]) die Lösungswärme der schwefligen Säure zu 83 *K* angegeben, er nimmt an, dass bei Thomsen in Bezug auf die Quantitätsbestimmung ein Fehler untergelaufen sei.

d. Hydroschweflige Säure, $H^2 S O^2$.

Dieses Reduktionsprodukt der schwefligen Säure entsteht, wie bekannt, bei der Einwirkung des Zinks auf diese oder ihre Salze. Berthelot[4]) hat eine durch Reduktion von schwefligsaurem Natron erhaltene Lösung mit gasförmigem Sauerstoff oxydiert und 679 *K* für jedes Atom Sauerstoff erhalten. Setzt man, was annähernd richtig sein wird, die Neutralisationswärme der hydroschwefligen Säure gleich der der schwefligen, so folgt

$$S O Aq + O = S O^2 Aq + 679 K.$$

Für die Bildungswärme der hydroschwefligen Säure bleibt also

$$S + O + Aq = S O Aq + 109 K.$$

Die Oxydationswärme der hydroschwefligen Säure zu schwefliger, 679 *K*, steht der Oxydationswärme der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, 637 *K*, sehr nahe.

e. Schwefelsäure.

Die spezifische Wärme der Schwefelsäure ist von Kopp[5]) zu 0·343, die Molekularwärme somit zu 0·337 *K* bestimmt worden. Pfaundler[6]) fand höhere Werte bei höherer Temperatur, welche mit

---

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 412.
[2]) B. B. 5, 1014. 1872. Th. U. II, 248.
[3]) A. ch. ph. (6) 1, 73. 1884.
[4]) A. ch. ph. (5) 10, 389. 1877.
[5]) Pogg. 75, 98. 1848.
[6]) B. B. 3, 798. 1870.

steigender Temperatur zunehmen; 0·355 zwischen 22° und 80°, 0·370 zwischen 22° und 170°.

Für die latente Schmelzwärme fand Berthelot[1]), indem er sowohl krystallisierte wie flüssige Säure in einer grossen Wassermenge löste, wobei 161 resp. 169 *K* frei wurden, 8 *K*. Die des krystallisierten Hydrates $H^2SO^4 + H^2O$ ergab sich in gleicher Weise zu 108 — 71 = 37 *K*.

Berthelot[2]) hat endlich die Dampfwärme des Anhydrids gleich 118 *K* gefunden.

2. Die Bildungswärme dieser wichtigen Verbindung ist schon von Hess[3]) auf einem originellen Wege bestimmt worden, indem derselbe ein Gemenge von Schwefel und Bleioxyd in Sauerstoff zu Bleisulfat verbrannte. Er erhielt auf 1 g Schwefel 5173 cal., also für S = 32 g 1655 *K*. Für die Verbindung von Schwefelsäure ($H^2SO^4 + 5H^2O$) mit Bleioxyd fand er 233 *K*, während die Lösung in Schwefelsäureanhydrid in 6 At. Wasser 411 *K* entwickelt. Wir haben also folgende Gleichungen

$$(+)\ \mathbf{PbO} + \mathbf{S} + O^3 = \mathbf{PbSO^4} + 1655\,K$$
$$(-)\ \mathbf{PbO} + H^2SO^4, 5H^2O = \mathbf{PbSO^4} + 6\,H^2O + 233\,K$$
$$(-)\ \mathbf{SO^3} + 6\,H^2O = H^2SO^4, 5H^2O + 411\,K$$
$$\mathbf{S} + 3\,O = \mathbf{SO^3} + 1011\,K.$$

Das Resultat stimmt merkwürdig gut mit der gleich zu erwähnenden Zahl von Thomsen, 1032 *K*.

Von Favre[4]) liegen Versuche zur Bestimmung der Bildungswärme der wässerigen Säure vor, indem er sowohl Lösungen von schwefliger Säure, wie auch feingepulverten Schwefel mit gelöster unterchloriger Säure oxydierte. Ich berechne seine Werte nicht, da sie mit dem Quecksilbercalorimeter erhalten wurden, und zuverlässigere Daten inzwischen ermittelt worden sind.

3. Thomsen[5]) oxydierte schweflige Säure in wässeriger Lösung mit Chlor

$$SO^2\,Aq + 2\,Cl = H^2SO^4\,Aq + 2HCl\,Aq + 739\,K.$$

Da der Oxydation mit Chlor und Wasser 102 *K* mehr entsprechen (S. 59), als mit freiem Sauerstoff, so folgt

$$SO^2\,Aq + O = H^2SO^4 \cdot Aq + 637\,K.$$

---

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 106. 1875.
[2]) A. ch. ph. (5) 22, 429. 1881.
[3]) Pogg. 56, 471. 1842.
[4]) Journ. de pharm. (3) 26, 341.
[5]) Pogg. 150, 32. 1873. Th. U. II, 251.

Der Vorgang erfolgt also unter sehr erheblicher Wärmeentwicklung. Er geht freiwillig vor sich, indessen mit einer auffälligen Langsamkeit, so dass man ihn zur fabrikmässigen Darstellung der Schwefelsäure nicht brauchen kann.

Die Bildungswärme der verdünnten Schwefelsäure folgt aus dem letzten Werte und der Bildungswärme der wässerigen schwefligen Säure, 788 *K*, zu

$$S + 3\,O + Aq = H^2SO^4 \cdot Aq + 1425\,K.$$

Trotz der sehr grossen Wärmeentwicklung ist der Vorgang nicht unmittelbar ausführbar.

4. Das Schwefelsäureanhydrid löst sich in Wasser mit sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung, die von Hess, Berthelot[1]) und von Thomsen gemessen worden ist. Letzterer fand

$$SO^3 + Aq = H^2SO^4\,Aq + 392\,K$$

woraus die Bildungswärme des Schwefelsäureanhydrids zu

$$S + 3\,O = SO^3 + 1033\,K$$

folgt. Trotzdem diese Zahl um 322 *K* grösser ist, als die Verbrennungswärme des Schwefels zu Dioxyd, 711 *K*, tritt die Bildung des Trioxyds bei der Verbrennung des Schwefels im überschüssigen Sauerstoff nur in ganz untergeordnetem Masse ein und auch die Verbrennung von Dioxyd zu Trioxyd findet, trotzdem sie 322 *K* entwickeln würde, nur mit Hülfe poröser Körper u. dgl. statt.

4. Die Schwefelsäure selbst löst sich unter geringerer, wenn auch noch immer sehr bedeutender Wärmeentwicklung im Wasser. Die Reaktion ist ein Lieblingsgegenstand der Thermochemiker gewesen; seitdem Hess[2]) sie mehrmals gemessen hat, ist sie häufiger als jede andere Reaktion und von sehr zahlreichen Forschern untersucht worden, wie das Litteraturverzeichnis[3]) ausweist.

Die älteren Bestimmungen haben keinen Anspruch auf Genauigkeit, weil sie mit einer durch Einkochen oder Destillieren hergestellten Säure gemacht worden sind, während wir jetzt nach den Untersuchungen von Marignac wissen, dass auf diese Weise nicht alles Wasser entfernt wer-

[1]) A. ch. ph. (4) 30, 442.

[2]) Pogg. 80, 385. 1840.

[3]) Abria, A. ch. ph. 12, 167. 1844; — Graham, Phil. Mag. 1843; — Thomsen, Pogg. 90, 261. 1853; — Favre u. Silbermann, A. ch. ph. (3) 37, 406. 1853; — Favre und Quaillard, C. r. 50, 1150. Deville, C. r. 50, 534 und 584. 1853; — Pfaundler, Festschr. z. 43. Naturf.-Vers. Innsbruck 1869. Ders. Wien. Ak. Ber. 71 (2) 155. 1875. Thomsen, B. B. 3, 496. 1870.

den kann; da nun gerade die ersten Wasseranteile die stärkste Wärmeentwicklung geben, so bringt ein derartiger Umstand sehr erhebliche Fehler mit sich. Pfaundler[1]) hat zuerst diese Fehlerquelle berücksichtigt und sie zu beseitigen gesucht, indem er durch Vermischen von destillierter Säure mit wachsenden Mengen rauchender eine Reihe von Gemengen darstellte, innerhalb welcher die Säure, welche genau der Formel H^2SO^4 entsprach, belegen war; durch sorgfältige Analysen wurde die Zusammensetzung jedes Gemenges ermittelt, und für jedes bestimmte er die Verdünnungswärme bis zur Zusammensetzung $SO^3 + 120\,H^2O$. Desgleichen wurden die Verdünnungswärmen verschiedener höherer Hydrate gemessen.

Auch von Thomsen ist[2]) der gleiche Gegenstand bearbeitet worden. Die Resultate beider Forscher sind ausserordentlich verschieden. Ich stelle die Wärmemengen bei der Verbindung von H^2SO^4 mit $n\,H^2O$ zusammen

n	Pfaundler	Thomsen
1	67·76	63·79
2	99·98	94·18
3	117·84	111·37
5	135·62	131·08

Pfaundler stellt seine Resultate ebenso wie Thomsen durch eine Formel von der Form $Q = \frac{n}{n+a} \cdot c$ dar, nur sind die Konstanten

	Pfaundler	Thomsen
a	1·588	1·798
c	179·20	178·60

Während die Konstante c, welche die Wärmeentwicklung bei unendlicher Verdünnung angiebt, ziemlich gleich bestimmt ist, zeigt die andere eine starke Abweichung.

Derartige grosse Unterschiede zwischen den Ergebnissen zweier bewährter Forscher fordern zum Nachdenken heraus, da sie nicht in den gewöhnlichen Versuchsfehlern ihren Grund haben. Am ehesten dürfte die Ursache des Unterschiedes in der Zusammensetzung der untersuchten Säuren liegen. Pfaundler hat seine Säuren analysiert, indem er gewogene Mengen mit geglühtem kohlensauren Natron übersättigte und dann auf zwiebelrot zurücktitrierte. Durch die Versuche von Scherer aber ist bekannt, dass kohlensaures Natron beim Glühen erheblich an Gewicht verliert, indem Kohlensäure entweicht. Dadurch schätzte Pfaund-

[1]) Wien. Ak. Ber. 71 (2) 155. 1875.

[2]) B. B. 3. 496. 1870 und Th. U. III, 44.

ler den Schwefelsäuregehalt seiner Flüssigkeiten zu niedrig und erhielt zu hohe Wärmeentwicklungen. Ob diese Fehlerquelle ausreicht, die grossen Unterschiede zu erklären, muss freilich dahingestellt bleiben. Thomsen reinigte seine Säure durch Krystallisation, eine Methode, die auch nicht unbedingt einwurfsfrei erscheint.

f. Überschwefelsäure.

Diese von Berthelot entdeckte Verbindung ist von demselben auch thermisch untersucht worden,[1]) indem er sie in der schwefelsäurehaltigen Lösung, wie sie durch Elektrolyse erhalten wird, mit Jodkalium zerlegte und alsdann durch Zusatz von schwefliger Säure das Jod wieder in Jodwasserstoff überführte. Die Einzelheiten sind nicht mitgeteilt, nur dass die Reaktionswärme in Summa 920 *K* ausmachte. Davon kommen 637 *K* auf die Oxydation der schwefligen Säure durch freien Sauerstoff, so dass, da das Jodkalium in seinen früheren Zustand zurückgeführt wird, für die Zersetzung der Überschwefelsäure in Schwefelsäure und Sauerstoff 283 *K* bleiben, umgekehrt ist

$$2\,H^2SO^4\,Aq + O = H^2S^2O^8\,Aq - 283\,K.$$

Die Bildungswärme ist daher

$$2\,S + 7\,O + Aq = H^2S^2O^8\,Aq + 2567\,K.$$

Die Zersetzungswärme der Überschwefelsäure bei der Umwandlung in Schwefelsäure und Sauerstoff ist grösser, als die des Wasserstoffhyperoxyds.

g. Unterschweflige Säure.

1. Favre[2]) bestimmte im Quecksilbercalorimeter die Bildungswärme der unterschwefligen Säure durch Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons mit Schwefelsäure nach der Formel

$$Na^2S^2O^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + SO^2 + H^2O,$$

doch ist die Reaktion keineswegs so präzis, wie sie für thermochemische Zwecke sein müsste. Eine gute Methode ist dagegen die gleichfalls von Favre ausgeführte Oxydation des Salzes mit unterchloriger Säure. Indessen scheinen seine Zahlen einen Druckfehler zu enthalten, da sie mit den späteren nicht zu vereinigen sind.

2. Dieselbe Methode ist später von J. Thomsen[3]) für den gleichen Zweck benutzt worden und ergab

$$Na^2S^2O^3\,Aq + 4\,HOCl\,Aq = 2\,NaOH, 2\,H^2SO^4, 4\,HCl\,Aq + 2516\,K.$$

[1]) A. ch. ph. (5) 21, 194. 1880.

[2]) Journ. de pharm. (3) 26, 341. 1853.

[3]) Th. U. II, 256.

Die Reaktionsflüssigkeit enthält neben zwei Äquivalenten Natron vier Äquivalente Schwefel- und vier Äquivalente Salzsäure, und die Berechnung der Wärmetönung hängt davon ab, wie das Natron sich zwischen beide Säuren verteilt. Nach später zu besprechenden Versuchen gilt für die Reaktion der drei Stoffe in den angegebenen Verhältnissen

$$2\,NaOH\,Aq + 2\,H^2SO^4\,Aq + 4\,H\,Cl\,Aq = 2\,NaOH, 2\,H^2SO^4, 4\,H\,Cl\,Aq + 271\,K.$$

Für den mit Hilfe von unterchloriger Säure übertragenen Sauerstoff haben wir (S. 61)

$$4\,H\,O\,Cl\,Aq = 4\,H\,Cl\,Aq + 4\,O + 375\,K.$$

Ferner stellte Thomsen fest, dass die Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure um etwa 22 K grösser ist, als die von zwei Äquivalenten Salzsäure, so dass

$$2\,Na\,O\,H\,Aq + H^2S^2O^3\,Aq = Na^2S^2O^3\,Aq + 297\,K.$$

Für die Oxydation der unterschwefligen Säure zu Schwefelsäure folgt also

$$H^2S^2O^3\,Aq + 4\,O = 2\,H^2S\,O^4\,Aq + 2161\,K.$$

Da nun $2\,S + 6\,O + Aq = 2\,H^2SO^4\,Aq + 2850\,K$

so folgt $2\,S + 2\,O + Aq = H^2S^2O^3\,Aq + 689\,K$

als Bildungswärme der unterschwefligen Säure aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser.

3. Die aus ihren Salzen freigemachte unterschweflige Säure zersetzt sich sehr leicht in Schwefel und schweflige Säure. Kombiniert man die letzte Gleichung mit der für die Bildung der schwefligen Säure (S. 77)

$$S + 2\,O + Aq = SO^2\,Aq + 788\,K$$

so folgt $H^2S^2O^3 = S + S\,O^2\,Aq + 99\,K.$

Diese Zersetzung ist also mit einer allerdings nicht besonders grossen Wärmeentwicklung verknüpft. Die Umwandlung von schwefligsaurem Natron in unterschwefligsaures durch Schwefel, welche Reaktion zur Darstellung des letzteren dient, absorbiert nahezu ebensoviel Wärme.

Nimmt man für die Verbrennungswärme des Schwefels den Wert von Berthelot (S. 76), so wird die Wärmeentwicklung um 20 K kleiner, behält aber das Zeichen bei.

h. Unterschwefelsäure $H^2S^2O^6$.

1. Über Dithionsäure besitzen wir eine Untersuchung von Thom-

sen[1]) vom Jahre 1852, durch welche festgestellt wurde, dass die Umwandlung des festen unterschwefelsauren Kalis in schwefelsaures unter Freiwerden von Schwefeldioxyd keine merkliche Wärmetönung zur Folge hat. Wir können also setzen

$$\mathbf{K^2 S^2 O^6 = K^2 SO^4} + SO^2.$$

Um aus dieser Gleichung die Bildungswärme der wässerigen Unterschwefelsäure zu ermitteln, denken wir uns das feste Kalisalz gelöst, in Säure und Basis getrennt, erstere in Schwefelsäure und schweflige Säure zerfällt, letztere mit der gebildeten Schwefelsäure vereinigt und endlich sowohl das schwefelsaure Kali wie die schweflige Säure vom Wasser getrennt. Die Summe der entsprechenden Wärmewirkungen muss gleich Null sein, da durch die angegebene Prozedur das in der ersten Gleichung ausgedrückte Resultat, Zerlegung des Dithionats in Sulfat und Schwefeldioxyd, erreicht wird.

2. Für diesen Gang hat Thomsen folgende Messungen gemacht:

$$(-)\ \mathbf{K^2 S^2 O^6} + \mathrm{Aq} = \mathrm{K^2 S^2 O^6 Aq} - 130\ K$$
$$(+)\ \mathrm{2\,K\,OH\,Aq} + \mathrm{H^2 S^2 O^6 Aq} = \mathrm{K^2 S^2 O^6 Aq} + 271\ K$$
$$(-)\ \mathrm{2\,K\,OH\,Aq} + \mathrm{H^2 S\,O^4 Aq} = \mathrm{K^2 SO^4 Aq} + 313\ K$$
$$(+)\ \mathbf{K^2 S\,O^4} + \mathrm{Aq} = \mathrm{K^2 S\,O^4 Aq} - 64\ K$$
$$(+)\ S\,O^2 + \mathrm{Aq} = \mathrm{S\,O^2 Aq} + 77\ K.$$

Addiert man nach Multiplikation mit dem vorgesetzten Zeichen, so folgt

$$\mathrm{H^2 S^2 O^6 Aq} = \mathrm{H^2 SO^4 Aq} + \mathrm{S\,O^2 Aq} + 101\ K.$$

Der Zerfall der wässerigen Dithionsäure in Schwefel- und schweflige Säure entwickelt 101 K. Zerlegt man die beiden Glieder rechts, deren Bildungswärmen bekannt sind:

$$\mathbf{S} + 3\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{H^2 S\,O^4 Aq} + 1425\ K$$

und
$$\mathbf{S} + 2\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{S\,O^2 Aq} + 788\ K$$

so folgt
$$2\,\mathbf{S} + 5\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{H^2 S^2 O^6 Aq} + 2112\ K$$

und
$$2\,\mathbf{S} + 2\,H + 6\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{H^2 S^2 O^6 Aq} + 2796\ K$$

als Bildungswärme der wässerigen Dithionsäure aus ihren Elementen.

i. Tetrathionsäure, $H^2 S^4 O^6$.

1. Die Reaktion von Fordos und Gelis, Einwirkung des Jods auf unterschwefligsaures Natron, ist von Thomsen[2]) zur thermochemischen Charakteristik der Tetrathionsäure benutzt worden. Es ergab sich

[1]) Th. U. II, 260.
[2]) Th. U. II, 262.

$$2\,Na^2S^2O^3Aq + 2\,J = Na^2S^4O^6Aq + 2\,NaJ\,Aq + 80\,K.$$

Wird hierzu (unter Berücksichtigung der Zeichen) addiert

$$(-)\ 2\,H + 2\,J + Aq = 2\,HJ\,Aq + 263\,K$$
$$(-)\ 2\,NaOH\,Aq + 2\,HJ\,Aq = 2\,NaJ\,Aq + 274\,K$$
$$(+)\ 2\,H + O = H^2O + 684\,K$$
$$(+)\ 4\,NaOH\,Aq + 2\,H^2S^2O^3Aq = 2\,Na^2S^2O^3Aq + 594\,K$$
$$(-)\ 2\,NaOH\,Aq + H^2S^4O^6Aq = Na^2S^4O^6Aq + 271\,K\text{[1]}$$
$$(+)\ 4\,S + 4\,O + Aq = 2\,H^2S^2O^3Aq + 1378\,K$$

so folgt die Bildungswärme der Tetrathionsäure aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser

$$4\,S + 5\,O + Aq = H^2S^4O^6Aq + 1928\,K.$$

Lässt man die letzte Gleichung (Bildungswärme der unterschwefligen Säure) weg, so erhält man

$$2\,H^2S^2O^3Aq + O = H^2S^4O^6Aq + 550\,K$$

als Oxydationswärme von unterschwefliger Säure zu Tetrathionsäure.

k. Schwefelchlorür, -bromür und -jodür.

1. Die Bildung des Schwefelchlorürs aus Schwefel und Chlor ist von Ogier[2]) auf direktem Wege zu 176 K bestimmt worden. Die spezifische Wärme des Chlorürs fand derselbe gleich 0·220 zwischen 70° und 12°, die Molekularwärme also 0·297 K; die latente Dampfwärme gleich 66·7 K

2. Thomsen[3]) erhielt für die gleiche Reaktion verschiedene Zahlen, je nachdem mehr oder weniger Schwefel unverbunden blieb, da dieser sich unter Wärmeabsorption (etwa 8·3 K) in dem Schwefelchlorür auflöst. Für den Fall, dass aller Schwefel in Chlorür übergeht, gilt

$$2\,S + 2\,Cl = S^2Cl^2 + 143\,K.$$

Der Unterschied beider Werte ist beträchtlich.

3. Mit Brom und Schwefel erhielt Ogier (l. c.)

$$2\,Br + 2\,S = S^2Br^2 + 10\,K$$

also eine kleine Wärmeentwicklung. Die Bildung des Schwefeljodürs endlich erfolgt ohne wesentlichen thermischen Effekt. Denn die Lösungen beider Komponenten in Schwefelkohlenstoff lassen sich ohne jede Wärmewirkung mischen; andererseits ist die Lösungswärme des Schwefeljodürs

---

[1]) Die Neutralisationswärme der Tetrathionsäure ist von Thomsen nicht gemessen, sondern als wahrscheinlich gleich der der Dithionsäure angenommen worden.

[2]) C. r. 92, 922. 1881.

[3]) Th. U. II, 309.

in Schwefelkohlenstoff — 56 K, während das Jod sich mit — 28 K und der Schwefel mit — 8 K löst.

I. Sulfurylchlorid, Thionylchlorid und Pyrosulfurylchlorid.

1. Von Ogier[1]) ist Sulfurylchlorid mit Kalilösung zersetzt worden; die Reaktion entwickelt 1198 K. Zieht man die Neutralisationswärme des Kaliumsulfats, 314 K, und die des Chlorids, $2 \times 137 = 274$ K ab, so bleibt

$$SO^2Cl^2 + Aq = SO^3 Aq + 2\,HCl\,Aq + 610\,K$$

Die Molekularwärme fand derselbe 0·315 K, die Dampfwärme 71 K.

2. Durch einen kleinen Zusatz von Jod bewirkte Thomsen,[2]) dass das Sulfurylchlorid sich schnell und glatt mit Wasser umsetzte, während ohne denselben auch nach einer halben Stunde die Reaktion nicht zu Ende ging. In drei Versuchen wurde erhalten

$$SO^2Cl^2 + Aq = H^2SO^4 Aq + 2\,HCl\,Aq + 629\,K$$

ziemlich übereinstimmend mit Ogiers Messung.

Kombiniert man diese Gleichung mit denen für die Bildungswärme der Salzsäure, des Wassers und der Schwefelsäure, so folgt

$$\mathbf{s} + 2\,O + 2\,Cl = SO\,Cl^2 + 898\,K.$$

Für die bekannte Bildung des Stoffes aus Schwefeldioxyd und Chlor haben wir nach Abzug der Bildungswärme des ersteren, 711 K,

$$SO^2 + 2\,Cl = SO\,Cl^2 + 187\,K.$$

3. Ogier hat ferner (l. c.) Thionylchlorid, $SOCl^2$ mit Wasser zerlegt und erhielt

$$SO\,Cl^2 + Aq = SO^2 Aq + 2\,HCl\,Aq + 392\,K.$$

Durch Einsetzen der Bildungswärme folgt

$$S + O + 2\,Cl = SO\,Cl^2 + 498\,K.$$

Die Molekularwärme ergab sich zu 0·289 K, die Dampfwärme zu 64·8 K.

4. Endlich untersuchte derselbe das Pyrosulfurylchlorid, $S^2O^5Cl^2$ durch Zersetzen mit Kali, wobei 2224 K erhalten wurden. Die Bildungswärme ergiebt sich

$$2\,\mathbf{s} + 5\,O + 2\,Cl = S^2O^5Cl^2 + 1630\,K.$$

Die Molekularwärme beträgt 0·555 K, die Dampfwärme 132 K.

---

[1]) C. r. 94, 83. 1872.

[2]) Th. U. II, 310.

§ 8. Selen und seine Verbindungen.

a. Selen.

Die spezifische Wärme des Selens ist von Regnault für das amorphe wie für das krystallisierte gleich gross, 0·0746, gefunden worden, die Atomwärme ist daher 0·0590 *K*. Aus den Angaben Regnaults über die Selbsterwärmung des Selens beim Übergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand lässt sich entnehmen, dass dabei etwa 18 *K* frei werden.

b. Selenwasserstoff.

Hautefeuille[1]) hat Selen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure zur Reaktion gebracht; es findet ein Austausch unter sehr geringer Wärmeentwicklung, etwa 11 *K* statt. Da die Bildungswärme des Jodwasserstoffs — 261 *K* beträgt, ist die des Selenwasserstoffs

$$\mathbf{Se} + 2\,H = H^2 Se - 111\,K.$$

c. Selenige Säure.

1. Aus Versuchen von Favre über die Oxydation der selenigen Säure und des Selens mit unterchloriger Säure lässt sich die Bildungswärme der selenigen Säure indirekt bestimmen. Die Versuche, auf deren Einzelheiten ich später zurückkomme, geben 559 *K* für die Oxydation des Selens zu einer wässerigen Lösung von seleniger Säure.

2. Von Thomsen ist[2]) ein anderer Weg eingeschlagen worden; er zersetzte eine salzsaure Lösung von seleniger Säure mit Natriumhydrosulfid, wobei Chlornatrium, Selen und Schwefel entsteht

$$Se\,O^2\,Aq + 2\,H\,Cl\,Aq + 2\,Na\,SH\,Aq = 2\,Na\,Cl\,Aq + 2\,H^2\,O + \mathbf{Se} + \mathbf{S}^2 + 734\,K.$$

Zur Elimination der fremden Glieder dienen die Gleichungen

$$2\,NaOH\,Aq + 2\,H\,Cl\,Aq = 2\,Na\,Cl\,Aq + 275\,K$$
$$2\,NaOH\,Aq + 2\,H^2\,S = 2\,Na\,S\,H\,Aq + 250\,K$$
$$4\,H + 2\,O = 2\,H^2\,O + 1367\,K$$
$$4\,H + 2\,\mathbf{S} + = 2\,H^2\,S + 94\,K$$
$$\mathbf{Se} + 2\,O + Aq = Se\,O^2\,Aq + 564\,K.$$

3. Nach einer zweiten Methode hat Thomsen neuerdings[3]) denselben Wert ermittelt, indem er die bei der Bildung des Selenchlorids entwickelte Wärme, sowie die Auflösungswärme desselben mass.

---

[1]) C. r. 68, 1554. 1868.

[2]) Th. U. II, 209 aus B. B. 6, 528. 1873.

[3]) Th. U. II. 313.

Die erste Grösse wurde in zwei Stufen bestimmt, zuerst wirkte Chlor auf einen Überschuss von Selen unter Bildung von Selenchlorür, $Se^2 Cl^2$,

$$2\, Se + 2\, Cl = Se^2 Cl^2 + 222\, K.$$

Sodann wurde Selenchlorür mit einem Überschusse von Chlor behandelt, wobei das Tetrachlorid entstand

$$Se^2 Cl^2 + 6\, Cl = 2\, Se Cl^4 + 2 \times 351\, K.$$

Daraus folgt

$$2\, Se + 8\, Cl = 2\, Se Cl^4 + 2 \times 462\, K.$$

Die Auflösung des letzteren in Wasser ergab endlich

$$Se Cl^4 + Aq = Se O^2 Aq + 4\, H Cl Aq + 304\, K$$

so dass

$$Se + 4\, Cl + Aq = Se O^2 Aq + 4\, H Cl Aq + 766\, K.$$

Die Bildung der selenigen Säure ist ein Oxydationsvorgang durch Chlor und Wasser; für diesen haben wir (S. 59)

$$4\, Cl + Aq = 4\, H Cl Aq + 2\, O = 204\, K$$

so dass

$$Se + 2\, O + Aq = Se O^2 Aq + 562\, K$$

übereinstimmend mit dem ersten Werte.

4. Zur festen selenigen Säure gelangt man durch die Lösungswärme derselben, die von Thomsen zu $-9\, K$ bestimmt wurde,

$$Se O^2 + Aq = Se O^2 Aq - 9\, K.$$

Dadurch wird

$$Se + O^2 = Se O^2 + 572\, K.$$

Die Zahl ist bedeutend kleiner, als die Bildungswärme der schwefligen Säure, 711 K, obwohl hier ein fester Stoff statt des gasförmigen entsteht; dem entspricht die leichtere Reduzierbarkeit der selenigen Säure gegenüber der schwefligen. Dass aber die erstere überhaupt so leicht, z. B. durch organische Stoffe reduziert wird, erscheint bei der immerhin hohen Bildungswärme ziemlich auffällig und erinnert an das Verhalten der Jodsäure.

d. Selensäure.

1. Ein Gramm Selen giebt nach Favre[1]) bei der Oxydation mit unterchloriger Säure 1462 cal., somit (Se = 79) eine Molekel 1157 K. Bei der Oxydation mit unterchloriger Säure werden auf drei Sauerstoffatome 281 K frei, die in Abzug zu bringen sind; somit folgt für die Oxydationswärme 876 K.

---

[1]) Journ. de pharm. (3) 24, 416. 1853.

Auch nach demselben Autor ist die Oxydation von 1 g Selendioxyd durch unterchlorige Säure mit einer Wärmeentwicklung von 370 cal. verbunden, was für $SeO^2 = 111$ g 411 K geben würde, Zahlen, welche sich mit denen von Thomsen durchaus nicht vereinigen lassen.

2. Thomsen[1]) oxydierte gleichfalls selenige Säure mit unterchloriger Säure.

$$SeO^2 Aq + HOCl Aq = H^2SeO^4 Aq + HCl Aq + 299\,K.$$

Da $$HOCl Aq = HCl Aq + O + 94\,K,$$
und $$Se + 2\,O + Aq = H^2SeO^3 Aq + 563\,K$$
so folgt $$Se + 3\,O + Aq = H^2SeO^4 Aq + 768\,K$$

als Bildungswärme der wässerigen Selensäure.

e. Chloride des Selens.

Bei Gelegenheit der selenigen Säure sind bereits die von Thomsen gemessenen Bildungswärmen der beiden Selenchloride mitgeteilt worden; sie betragen

$$2\,Se + 2\,Cl = Se^2 + 222\,K$$
$$Se + 4\,Cl = SeCl^4 + 462\,K$$

Daraus folgt, dass das Chlor in beiden Verbindungen mit fast derselben Wärmeentwicklung aufgenommen ist, nämlich auf 2 Se die beiden ersten Chloratome mit je 111 K, die sechs letzten mit je 117 K. Der Unterschied entspricht dem Umstande, dass im ersten Falle aus einem festen Körper ein flüssiger, im zweiten aus einem flüssigen ein fester Körper entsteht.

§ 9. Tellur und seine Verbindungen.

1. Die spezifische Wärme des Tellurs beträgt 0·0474, seine Atomwärme also 0·060 K.

2. Die Bildungswärme des Tellurchlorids und der tellurigen Säure sind von Thomsen früher[2]) durch Reduktion der letzteren mittelst Zinnchlorür bestimmt worden. Später[3]) benutzte er die direkte Bildung des Tellurchlorids aus Tellur und Chlor unter Mitwirkung von etwas Schwefelchlorür, wodurch die Verbindung schnell und regelmässig wurde. Es ergab sich

$$Te + 4\,Cl = TeCl^4 + 774\,K.$$

Der entstandene Körper wurde mit Wasser zersetzt, wodurch Salzsäure neben telluriger Säure entstand:

---

[1]) B. B. 6, 528. 1873. Th. U. II, 273.

[2]) B. B. 6, 528. 1873.

[3]) Th. U. II, 276 und 318.

$$\mathrm{Te\,Cl^4 + Aq = H^2\,Te\,O^3 + 4\,H\,Cl\,Aq} + 203\,K.$$

Die Summe beider Werte giebt die Oxydationswärme des Tellurs durch Chlor und Wasser; unter Berücksichtigung der entsprechenden Konstanten folgt

$$\mathrm{Te} + 2\,O + \mathrm{H^2\,O = H^2\,Te\,O^3} + 773\,K.$$

Hierbei ist zu beachten, dass die tellurige Säure sich in verdünnter Salzsäure ohne merkliche Wärmetönung löst; es gilt daher dieselbe Zahl für gelöste wie für feste Säure.

3. Bei der Behandlung der in verdünnter Salpetersäure gelösten tellurigen Säure mit übermangansaurem Kali bildet sich Tellursäure neben Mangandioxydhydrat. Bei dieser Zersetzung des Oxydationsmittels werden für jedes Sauerstoffatom 186 *K* entwickelt (s. w. u.), während die ganze Wärmetönung 398 *K* beträgt; der Unterschied, 212 *K* entspricht der Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure,

$$\mathrm{H^2\,Te\,O^3} + O + \mathrm{Aq = H^2\,Te\,O^4\,Aq} + 212\,K$$

so dass für die Bildung der Tellursäure aus Tellur, Sauerstoff und Wasser erfolgen

$$\mathrm{Te} + 3\,O + \mathrm{Aq = H^2\,Te\,O^4\,Aq} + 985\,K.$$

§ 10. Stickstoff und seine Verbindungen.

a. Stickstoff.

Die spezifische Wärme des Stickstoffs ist von Regnault gleich 0·2438, und bis 200° unabhängig von der Temperatur gefunden worden; die Molekularwärme beträgt daher 0·0684 *K* bei konstantem Druck und 0·0484 *K* bei konstantem Volum. Bei viel höheren Temperaturen macht sich nach den Versuchen von Mallard und Le Chatelier, sowie denen von Berthelot und Vieille (S. 55) eine Zunahme geltend, die nach den ersteren 0·0000062 *K* für jeden Grad beträgt, nach den anderen entspricht sie zwischen 2000° und 4000° der Formel 0·067 + 0·000016 (t — 2800).

b. Ammoniak.

1. Spezifische Wärme nach Regnault 0·5084; E. Wiedemann hat die Abhängigkeit derselben von der Temperatur bestimmt und bei 0° 0·5009, bei 100° 0·5317 und bei 200° 0·5629 gefunden. Die Molekularwärme beträgt daher 0·0852, 0·0905 und 0·0958 *K*.

2. Die ersten Versuche über die Bildungswärme des Ammoniaks rühren von Favre und Silbermann [1]) her, welche ihren Rechnungen die

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 412. 1852.

Reaktion des Chlors auf wässeriges Ammoniak nach dem Schema $NH^3 + 3 Cl = 3 H Cl + N$ zu Grunde legten. Dieselbe Reaktion ist dann später von Thomsen[1]) benutzt worden.

Indessen zeigte Berthelot,[2]) dass der Vorgang in verdünnten Lösungen gar nicht der Voraussetzung gemäss verläuft. Es entwickelt sich nur ein Teil des Stickstoffs und in der Lösung bildet sich eine merkliche Menge von unterchlorigsaurem Ammoniak.

3. Berthelot führte deshalb die unmittelbare Verbrennung des Ammoniaks mit Sauerstoffgas im Verbrennungscalorimeter aus, wobei sich ergab, dass die von Favre und Silbermann und von Thomsen abgeleiteten Zahlen sehr bedeutende Fehler enthielten. Die Verbrennungswärme des Ammoniaks ergab sich zu 913 *K*.

Thomsen wiederholte[3]) diesen Versuch in beträchtlich grösserem Massstabe und bestätigte Berthelots Zahl. Er stellte acht Verbrennungen an; das Mittel ergiebt sich unter Berücksichtigung einiger Korrektionsgrössen etwas kleiner als nach Berthelot

$$2\,NH^3 + 3\,O = 2\,N + 3\,H^2O + 2 \times 906\,K.$$

Da nun $6\,H + 3\,O = 3\,H^2O + 2051\,K$

so folgt $N + 3\,H = NH^3 + 120\,K.$

Die Bildung des Ammoniaks aus seinen Elementen findet also unter ziemlich starker Wärmeentwicklung statt. Trotzdem erfolgt sie weder freiwillig, noch kann sie durch den elektrischen Funken eingeleitet werden. Umgekehrt zerfällt das fertige Ammoniak durch den elektrischen Funken beinahe vollständig in seine Elemente; unter dem Einflusse der dunklen Entladung bleiben nur etwa drei Prozent verbunden, und ebensoviel des Gemisches der Gase verbindet sich durch lange fortgesetzte elektrische Entladungen.[4]) Auch zerfällt das Ammoniak bei gelinder Glühhitze.

Bei der Bildung des Ammoniaks findet eine Zusammenziehung von 3 Vol. auf 2 statt, wodurch (vgl. S. 33) eine Wärmeentwicklung von 5·8 *K* bedingt ist; um soviel weniger betrüge die Verbindungswärme bei konstantem Volum. Ferner hat die Temperatur einen Einfluss auf die Bildungswärme; nach den oben mitgeteilten Atomwärmen beträgt derselbe $+ 0{\cdot}050\,t$.

4. Die Bildung von wässerigem Ammoniak enthält noch die Auflösungswärme des Gases in Wasser. Favre und Silbermann[5]) fanden

---

[1]) Pogg. 148, 380. 1873.

[2]) C. r. 89, 877. 1879.

[3]) J. pr. Ch. (2) 21, 469. 1880.

[4]) Berthelot, Méc. chim. II, 375.

[5]) A. ch. ph. (3)

dafür 87 K. Thomsen[1]) bestimmte denselben Wert sehr sorgfältig und fand

$$NH^3 + Aq = NH^3 Aq + 84\,K.$$

Berthelot[2]) erhielt wieder etwas höhere Zahlen 87 bis 88 K; in der Folge soll Thomsens Zahl benutzt werden.

Für die Bildungswärme des wässerigen Ammoniaks ist

$$N + 3\,H + Aq = NH^3 Aq + 204\,K.$$

Der Wert ist einigermassen abhängig von der Verdünnung, indem konzentrierte Lösungen auf Wasserzusatz Wärme entwickeln. Berthelot[3]) hat darüber eine Untersuchung gemacht, und stellt die Ergebnisse derselben durch eine Interpolationsformel $Q = \frac{12{\cdot}7}{n}$ dar, wo Q die Wärmemenge ist, welche eine Ammoniaklösung $NH^3 + n\,H^2O$ beim Verdünnen mit viel Wasser entwickelt.

Auch Thomsen[4]) hat die Verdünnungswärme von Ammoniaklösungen untersucht und naheliegende Werte gefunden.

b. Stickstoffoxydul.

1. Die spezifische Wärme des Stickstoffoxyduls ist von Regnault zu 0·2262 bestimmt worden. E. Wiedemann hat ihre Abhängigkeit von der Temperatur untersucht; er fand

Temperatur	spez. Wärme	Molekularwärme
0°	0·1983	0·0873
100°	0·2212	0·0974
200°	0·2442	0·1076

2. Die Bildungswärme des Stickoxyduls ist negativ, seine Zerlegung in die Elemente findet unter erheblicher Wärmeentwicklung statt. Dem entsprechend fand schon Dulong,[5]) dass Wasserstoff und Kohlenoxyd im Stickoxydul mit viel grösserer Wärmeentwicklung verbrennen, als im freien Sauerstoff. Aus den angegebenen Zahlen, dass 1 l Wasserstoff dabei 5211 cal., 1 l Kohlenoyyd 5549 cal. geben, berechnet sich die Zerlegungswärme zu 478 und 464 K. Die Zahlen stimmen überein, sind aber viel zu gross, da der Wert nach späteren Messungen nicht über 180 K beträgt.

---

1) Pogg. 148, 381. 1872.
2) A. ch. ph. (5) 4, 526. 1875.
3) A. ch. ph. (5) 4, 526. 1875.
4) Th. U. III, 85.
5) A. ch. ph. 8, 186. 1838.

Favre und Silbermann[1]) benutzten als verbrennenden Stoff Holzkohle und erhielten nach Anbringung einer Correction für das beim Vorgang gebildete Kohlenoxyd

$$C + 2\,N^2O = CO^2 + 4\,N + 1339\,K$$

woraus, da $C + 2\,O = CO^2 + 970\,K$

folgt $2\,N + O = N^2\,O - 185\,K.$

Eine zweite Versuchsreihe wurde ausgeführt, indem die Hitze einer in Sauerstoff verbrennenden Quantität Holzkohle benutzt wurde, um eine gewisse Menge Stickoxydul zu zersetzen, ohne dass das Gas in direkte Berührung mit der brennenden Kohle war. Der Überschuss der hierbei beobachteten Wärmeentwicklung rührt von der Zersetzung des Stickoxyduls her, doch war er bei der Versuchsanordnung nur gering und die Messung ist daher nicht sehr zuverlässig. Der Wert ergab sich zu 175 *K*.

3. Thomsen[2]) kehrte wieder zu den Versuchen von Dulong zurück. Er fand

$$2\,H + N^2\,O = H^2\,O + 2\,N + 864\,K$$

und da $2\,H + O = H^2\,O + 684\,K,$

so folgt $2\,N + O = N^2\,O - 180\,K.$

Das Resultat ist nicht ganz genau, da sich etwas Stickstoffdioxyd bildet.

Ferner ergab sich

$$CO + N^2\,O = CO^2 + 2\,N + 854\,K$$

und da (s. w. u.) $CO + O = CO^2 + 680\,K,$

so ist $2\,N + O = N^2\,O - 174\,K.$

Auch hier ist der gleiche Fehler vorhanden, doch stimmen die Werte mit denen von Favre und Silbermann überein.

Berthelot[3]) erhielt in seiner calorimetrischen Bombe für die Verpuffung von Kohlenoxyd mit Stickoxydul 888 *K*, woraus für die Zerlegung des letzteren 217 *K* folgen würden. Die Zahl ist vergleichbar mit den obigen, da bei dem Vorgange keine Volumänderung stattfindet; der grosse Unterschied muss in Versuchsfehlern hier oder dort seinen Grund haben. Es ist wahrscheinlich, dass solche bei Berthelot vorgekommen sind, da die nach vier Methoden von Favre und Silbermann und von Thomsen gefundenen Werte übereinstimmen.

---

[1]) A. ch. ph. (3) 36, 6. 1852.

[2]) Th. U. II, 192.

[3]) A. ch. ph. (5) 20, 247. 1879.

c. Salpetrige Säure.

1. Die Kenntnis der Bildungswärme der salpetrigen Säure, die man durch die Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser erhält, ist die Grundlage der entsprechenden Messungen für die anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs, da die älteren Versuche von Favre[1]) keine zuverlässige Berechnung gestatten. Die Methode ist von Berthelot[2]) angegeben worden; später hat sie Thomsen[3]) mit einem verbesserten Apparat und in viel grösserem Massstabe gleichfalls in Anwendung gebracht. Eine konzentrierte Lösung des Ammoniaksalzes wurde in einer Platinschale innerhalb der calorimetrischen Kammer durch die Flamme einer gemessenen Wasserstoffmenge zersetzt; die Menge des zerfallenen Salzes wurde aus dem gebildeten Stickstoff erschlossen. Der Unterschied der beobachteten Wärmeentwicklung und der durch den Wasserstoff allein hervorgebrachten ist die gesuchte Zersetzungswärme. Diese Zahl muss noch korrigiert werden, weil der Stickstoff feucht entweicht, und die latente Wärme der verdampften Wassermenge sich geltend macht; ausserdem geschieht die Zersetzung des Nitrits in konzentrierter Lösung, während die Auflösung des festen Salzes in der kleinen Wassermenge einen Wärmeverlust von 39 K veranlasst. Nach Anbringung dieser Korrekturen ist der fragliche Wert, auf festes Salz bezogen

$$\mathbf{NH^4NO^2} = 2\,N + 2H^2O + 718\,K.$$

Berthelot hat 804 K gefunden, doch ist sein Wert, wie erwähnt, viel unsicherer.

Subtrahiert man von der Bildungswärme des Wassers

$$4\,H + 2\,O = 2H^2O + 1367\,K$$

so folgt $\quad 2\,N + 4\,H + 2\,O = \mathbf{NH^4NO^2} + 649\,K$

und, da nach Berthelot die Lösungswärme des Nitrits in viel Wasser — 47 K beträgt,

$$2\,N + 4\,H + 2\,O + \text{Aq} = \text{NH}^4\text{NO}^2\,\text{Aq} + 602\,K.$$

Nun kann man das wässerige Ammoniumnitrit auch aus wässeriger salpetriger Säure und wässerigem Ammoniak entstanden denken, und da man die Bildungswärme des letzteren kennt, so lässt sich die der ersten berechnen.

---

[1]) Journ. de pharm. (3) 24, 332. 1853.

[2]) A. ch. ph. (5) 5, 17. 1875; ib. 6, 159. 1875.

[3]) J. pr. Ch. (2) 21, 449. 1880; Th U. II, 173.

Wir haben folgende Gleichungen

$$(-)\ NH^3 Aq + HONO Aq = NH^4 NO^2 Aq + 91\ K$$[1]

$$(-)\ N + 3H + Aq = NH^3 Aq + 203\ K.$$

Daraus folgt

$$H + N + 2O + Aq = HONO Aq + 308\ K$$

als Bildungswärme der wässerigen Säure. Will man dieselbe auf das Anhydrid beziehen, so ist

$$2N + 3O + Aq = 2HNO^2 Aq - 68\ K.$$

Der Zerfall der salpetrigen Säure in Sauerstoff und Stickstoff wäre also mit Wärmeentwicklung verbunden.

d. Salpetersäure.

1. Die physikalischen Eigenschaften der reinen Salpetersäure sind nicht gut bekannt, da der Stoff nur schwer in reinem Zustande zu erhalten ist. Berthelot[2]) hat einige derselben gemessen. Die latente Dampfwärme beträgt für $HNO^3 = 63$ g $71 \cdot 8\ K$. Die Zahl war wie gewöhnlich erhalten. Als er Luft durch die Säure leitete und die Dämpfe in das Wasser des Calorimeters treten liess, erhielt er nach Abzug der Lösungswärme der flüssigen Säure, welche $72\ K$ beträgt, $73 \cdot 3\ K$; das Mittel ist $72 \cdot 5\ K$.

Der Schmelzpunkt wurde bei -47^0, wahrscheinlich etwas zu tief, gefunden. Die Schmelzwärme ergab sich annähernd gleich $-6\ K$.

2. Berthelot[3]) hat die Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure mit Chlor ausgeführt. Der Versuch lässt sich indessen nicht exakt berechnen, da die Versuchsdaten fehlen. Er giebt

$$Ba N^2 O^4 Aq + 2O = Ba N^2 O^6 Aq + 442\ K.$$

Die Neutralisationswärme der Salpetersäure ist um $71\ K$ grösser als die der salpetrigen Säure; die Oxydation der freien Säuren gäbe also $372\ K = 2 \times 186\ K$.

$$HONO Aq + O = HONO^2 Aq + 186\ K.$$

Ferner hat er salpetrigsauren Baryt mit einer salzsauren Lösung von Baryumhyperoxyd, die in diesem Falle einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gleichwertig ist, oxydiert. Er fand

$$Ba N^2 O^4 Aq + 2 H^2 O^2 Aq = Ba N^2 O^6 Aq + 862\ K.$$

[1]) Von Berthelot gemessen.

[2]) A. ch. ph. (5) 12, 530. 1877.

[3]) A. ch. ph. (5) 6. 151. 1875.

Der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds entsprechen 461 *K*, woraus die Oxydationswärme der salpetrigen Säure sich zu 165 *K* ergiebt.

Endlich wurde das Salz mit übermangansaurem Kali oxydiert. Einzelheiten fehlen ganz; es wird nur angegeben, dass die Oxydation von Baryumnitrit zu Nitrat 422 *K* entwickle. Das giebt für die Oxydation der freien Säure 176 *K*.

3. Die Bildungswärme der Salpetersäure ist später von Thomsen[1]) aus der der salpetrigen Säure durch Oxydation mit Chlor und mit übermangansaurem Kali bestimmt worden. Zu den Versuchen diente eine Lösung von Stickstoffhyperoxyd in Wasser, von der Thomsen besonders nachgewiesen hat, dass sie aus gleichen Äquivalenten von salpetriger und Salpetersäure besteht. Es wurde gefunden

$$\mathrm{HO\,NO\,Aq} + 2\,Cl = \mathrm{HO\,N\,O^2\,Aq} + \mathrm{2H\,Cl\,Aq} + 286\,K.$$

Da für die Oxydation mit Chlor die Gleichung gilt

$$2\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{2H\,Cl\,Aq} + O + 102\,K,$$

so folgt

$$\mathrm{HO\,N\,O\,Aq} + O = \mathrm{HO\,N\,O^2\,Aq} + 184\,K.$$

Eine Kontrolle für diesen Wert erhielt Thomsen, indem er die Oxydation mit übermangansaurem Kali ausführte. Jedes Atom des hiermit übertragenen Sauerstoffs bedingt eine Wärmeentwicklung von 117 *K* (s. w. u.); für die Reaktion selbst wurden 301 *K* beobachtet, so dass wieder

$$\mathrm{H\,O\,N\,O\,Aq} + O = \mathrm{HO\,N\,O^2\,Aq} + 184\,K$$

übereinstimmend mit dem ersten Wert erhalten wird.

Daraus folgt

$$H + N + 3\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{HO\,N\,O^2\,Aq} + 491\,K$$

und

$$2\,N + 5\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{2H\,O\,N\,O^2\,Aq} + 2 \times 149\,K.$$

4. Beim Auflösen in Wasser entwickelt die Salpetersäure ziemlich erhebliche Wärmemengen, die oft gemessen worden sind. Wir besitzen mehrere Reihen von Hess;[2]) Thomsen hat wiederholt[3]) Bestimmungen gemacht, und von Berthelot[4]) liegen gleichfalls solche vor. Hier sollen die Ergebnisse von Thomsen mitgeteilt werden.

Zunächst wurde Salpetersäure $\mathrm{H\,N\,O^3 . n\,H^2\,O}$ mit soviel Wasser, $\mathrm{m\,H^2\,O}$, vermischt, dass immer $\mathrm{m + n = 100}$ war; es ergab sich

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 21, 465. 1880.

[2]) Pogg. 45, 540. 1841; ib. 56, 469. 1842

[3]) Pogg. 90, 261. 1853; B. B. 6, 697. 1873; Th. U. III, 9.

[4]) A. ch. ph. (5) 4, 446. 1875.

n	Verdünnungswärme	Verbindungswärme beob.	ber.
0·175	66·0 *K*	—	—
0·5	54·3 „	20·1	20·1
1·0	41·5 „	32·9	32·9
1·5	32·8 „	41·6	41·6
2·5	21·6 „	52·8	53·0
3·0	17·3 „	57·1	56·9
5·0	7·7 „	66·7	66·7

Für die Verbindungswärme von HNO^3 mit n Wasser berechnet Thomsen hieraus die Formel $Q = \frac{n \cdot 89 \cdot 74}{n + 1 \cdot 737}$, aus welcher die oben unter ber. angegebenen Werte abgeleitet sind; sie stimmen gut.

Weitere Versuche beziehen sich auf die Reaktion $HNO^3 . nH^2O + nH^2O$; es wurde jedesmal wässerige Salpetersäure mit der gleichen Wassermenge verdünnt. Es fand sich

n	Verdünnungswärme
5	6·53 *K*
10	1·41 „
20	— 0·12 „
40	— 0·16 „
80	+ 0·29 „
100	+ 0·74 „

Der sehr merkwürdige Zeichenwechsel der Verdünnungswärme beruht nicht auf Versuchsfehlern, wie Thomsen wiederholt bestätigt hat. Über seine Erklärung ist nichts bekannt.

Was die Lösungswärme der reinen Säure $HONO^2$ anlangt, so scheint Thomsen keinen direkten Versuch gemacht, sondern aus der Formel den Wert 74·4 *K* abgeleitet zu haben. Berthelot fand durch den Versuch 72 *K*. Nimmt man diese Zahl an, so ist

$$H + N + 3\,O = HNO^3 + 419\,K$$

und

$$2\,N + 5\,O + H^2O = 2HNO^3 + 2 \times 77\,K.$$

Im Gegensatz zu den niederen Oxyden ist die Bildungswärme positiv geworden.

5. Die Auflösungswärme des Stickstoffpentoxyds in Wasser fand Berthelot[1]) + 167 *K* für krystallisierte Substanz. Da zwei Atome Salpetersäure bei der Auflösung 144 *K* geben, so folgt

$$N^2O^5 + H^2O = 2\,HNO^3 + 23\,K.$$

Andererseits ergiebt sich aus

[1]) A. ch. ph. (5) 6, 170. 1875.

$$N^2O^5 + Aq = 2HNO^3Aq + 167\,K$$

mittelst der Bildungswärme der Salpetersäure

$$2\,N + 5\,O = N^2O^5 + 131\,K.$$

Mit dieser positiven Bildungswärme steht die ausserordentliche Zersetzbarkeit der Verbindung in Widerspruch, um so mehr, als auch jeder Zerfall in Sauerstoff und andere Oxyde des Stickstoffs unter Wärmeverbrauch erfolgt.

Die Schmelzwärme fand Berthelot (l. c.) — 83 K, die Dampfwärme 48 K. Erstere ist ungewöhnlich gross, da die des Wassers z. B. nur 14 K beträgt. Nach diesen Daten ist die Bildungswärme des dampfförmigen Pentoxyds genau gleich Null

$$2\,N + 5\,O = N^2O^5.$$

e. Stickstoffhyperoxyd.

1. Es ist bekannt, dass die Dampfdichte des Stickstoffhyperoxyds erkennen lässt, dass dasselbe je nach der Temperatur der Formel N^2O^4 wie NO^2 entspricht. Mit dieser molekularen Umwandlung stehen die merkwürdigen Verhältnisse der spezifischen Wärme im Zusammenhange, welche von Berthelot und Ogier[1]) untersucht worden sind. Dieselben fanden folgende Werte

t_1	t_2	C′	C
26° 5	66° 7	0·747 K	0·747 K
27° 7	103° 1	0·663 „	0·570 „
28° 9	150° 6	0·513 „	0·270 „
29° 0	198° 5	0·395 „	0·091 „
29° 2	253° 1	0·319 „	0·089 „
27° 6	289° 5	0·298 „	0·129 „

Unter t_1 und t_2 sind Temperaturgrenzen verzeichnet, zwischen welchen die mittlere Molekularwärme C′, bezogen auf $NO^2 = 46$ g, bestimmt wurde. Unter C sind die Molekularwärmen für die einzelnen Temperaturintervalle, 26° 5 bis 66° 7, 66° 7 bis 103° 1, 103° 1 bis 150° 6 u. s. w. angegeben. Dieselben zeigen einen eigentümlichen Gang. Von ausserordentlich hohen Werten ab verkleinern sie sich schnell, gehen durch ein Minimum, welches noch etwas niedriger ist, als die Summe der Atomwärmen der Komponenten, 0·104 K, um alsdann wieder anzusteigen. Nach den Dichtemessungen von Deville und Troost[2]) ist die der Formel NO^2 entsprechende Dampfdichte bei etwa 150° nahezu er-

[1]) A. ch. ph. (5) 30, 382. 1883.

[2]) C. r. 64, 237. 1867.

reicht; von 150° ab ist aber auch, wie man aus der Tabelle ersicht, die spezifische Wärme annähernd normal, und nimmt mit steigender Temperatur ungefähr wie beim Stickoxydul zu. Die anfänglich so hohe spezifische Wärme ist also ein Ausdruck der mit Wärmeverbrauch verbundenen Zersetzungsarbeit. Die Wärmemenge, welche zwischen 26° und 180° dem Stickstoffhyperoxyd zugeführt werden muss, beträgt 63·6 *K*, während die normale spezifische Wärme eines ähnlichen Gases dazu etwa 12 *K* beanspruchen würde. Der Unterschied von 51·6 *K* ist die zur Zersetzung des vorhandenen N^2O^4 in $2NO^2$ verbrauchte Wärme bezogen auf NO^2. Nach Naumanns[1]) Berechnung der Versuche von Deville und Troost sind bei 26°7 etwa 80 Proz. N^2O^4 vorhanden; wir haben demnach annähernd

$$2NO^2 = N^2O^4 + 129\,K.$$

Boltzmann hat auf Grundlage der kinetischen Gastheorie (vgl. S. 68) aus den Messungen von Deville und Troost über die Dissociation des Stickstoffhyperoxyds den Wert 139 *K* berechnet, der befriedigend mit dem obigen stimmt.

2. Berthelot[2]) hat das Hyperoxyd in Wasser gelöst und mit Chlor oxydiert; er fand (ohne Angabe von Einzelheiten):

$$NO^2 + Cl + Aq = HNO^3Aq + HClAq + 178\,K$$

woraus für flüssiges Hyperoxyd die Bildungswärme + 22 *K* folgt.

Eine zweite Versuchsreihe, bei welcher das Hyperoxyd mit Wasserstoffhyperoxyd oxydiert wurde, ist ebenfalls nur in Bezug auf das Endergebnis mitgeteilt; dies lautet

$$2NO^2 + O + Aq = 2HNO^3Aq + 248\,K,$$

woraus als Bildungswärme 25 *K* folgt.

Die Verflüchtigungswärme des Hyperoxyds hat Berthelot (l. c.) gleichfalls gemessen; sie beträgt — 43 *K*. Daraus ergiebt sich die Bildungswärme der gasförmigen Verbindung zu — 23 *K* und — 18 *K*, im Mittel — 20·5 *K*.

$$N + 2O = NO^2 - 20{\cdot}5\,K.$$

3. Die Bildungswärme des Hyperoxyds ist später von Thomsen[3]) gemessen worden, indem er dasselbe in Wasser löste, wobei es sich in Salpetersäure und salpetrige Säure umwandelt. Für die Reaktion gilt

$$N^2O^4 + Aq = HONOAq + HONO^2Aq + 155\,K.$$

[1]) Thermochemie, S. 117.

[2]) A. ch. ph. (5) 6, 165. 1875.

[3]) Th. U. II, 138.

Da die Bildungswärme der beiden Säuren bekannt ist, nämlich

$$H + 2\,O + N + \text{Aq} = \text{HO N O Aq} + 308\,K$$
$$H + 3\,O + N + \text{Aq} = \text{HO N O}^2\,\text{Aq} + 492\,K,$$

so folgt unter Rücksicht auf

$$2\,H + O = \text{H}^2\,\text{O} + 684\,K$$

die Bildungswärme des dampfförmigen Stickstoffhyperoxyds

$$2\,N + 4\,O = N^2\,O^4 + 39\,K.$$

Die Zahl stimmt auf das beste mit der von Berthelot. Dagegen weichen die Versuche von Troost und Hautefeuille[1]), die mit dem Quecksilbercalorimeter angestellt sind, sehr ab, weshalb ich sie nicht besonders anführe.

Indessen bezieht sich dieser Wert auf Stickstoffhyperoxyd, welches etwa 9 Proz. N O^2 und 91 Proz. $\text{N}^2\,\text{O}^4$ enthält. Wir haben oben gefunden (S. 98)

$$2\,N O^2 = N^2\,\text{O}^4 + 129\,K.$$

Will man daher die Bildungswärme auf $\text{N}^2\,\text{O}^4$ beziehen,[2]) so muss man noch $\frac{9}{91}\cdot 129\,K = 13\,K$ zu dem obigen Wert hinzufügen, wodurch

$$2\,N + 4\,O = N^2\,O^4 = -\,26\,K$$

wird. Andererseits ist

$$N + 2\,O = N O^2 = -\,77\,K.$$

f. Stickoxyd.

1. Für Stickoxyd hat Regnault die spezifische Wärme $= 0{\cdot}2317$ gefunden. Ob dieselbe von der Temperatur abhängig sei, ist nicht untersucht worden; es ist indessen eine solche Abhängigkeit nicht wahrscheinlich, weil Stickoxyd zu den schwer kondensierbaren Gasen gehört und sich ähnlich dem Stickstoff und Sauerstoff verhält. Die Molekularwärme ist $0{\cdot}0696\,K$ pro Grad.

2. Um die Bildungswärme zu bestimmen, verpuffte Berthelot[1]) in seiner calorimetrischen Bombe Cyangas einerseits mit Sauerstoff, andererseits mit Stickoxyd und fand im ersten Fall 1309 K, im zweiten 1746 K. Der Unterschied ist die Bildungswärme von zwei Molekeln Stickoxyd, $2 \times -\,219\,K$. Ähnliche Versuche mit Äthylen, von denen

[1]) C. r. 73, 378. 1871.
[2]) Th. U. IV, 313.
[3]) A. ch. ph. (5) 20, 258. 1880.

die Einzelheiten nicht mitgeteilt worden, geben — 214; wir haben demnach

$$N + O = NO - 216\,K.$$

3. Angesichts des grossen Unterschiedes, welchen die von Berthelot nach derselben Methode bestimmte Bildungswärme des Stickoxyduls den anderen Messungen gegenüber zeigt, ist eine Kontrolle dieser Zahl wünschenswert. Man gelangt zu einer solchen auf einem ziemlich umständlichen Wege, dessen Elemente von Thomsen[1]) gemessen worden sind. Stickoxyd wird durch Sauerstoff in Dioxyd verwandelt und dieses mit Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure zerlegt. Die Bildungswärme der letzteren erfährt man durch Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks in Stickstoff und Wasser, die der ersten durch Oxydation der salpetrigen Säure, wie oben mitgeteilt wurde.

Die Oxydation geschah im Verbrennungscalorimeter durch Zusammenleiten gleicher Volume Stickoxyd und Sauerstoff; dabei wurde erhalten

$$2\,NO + 2\,O = N^2O^4 + 391\,K.$$

Da nun oben gefunden war

$$2\,N + 4\,O = N^2O^4 - 39\,K$$

so folgt

$$2\,N + 2\,O = 2\,\mathrm{NO} - 2 \times 215\,K$$

in guter Übereinstimmung mit dem von Berthelot in der calorimetrischen Bombe gefundenen Werte.

Infolge dieser Übereinstimmung kann auf die ausführliche Darstellung der älteren Versuche von Berthelot[2]) verzichtet werden. Nur mag erwähnt werden, dass derselbe für die Reaktion $2\,\mathrm{NO} + 2\mathrm{O} = \mathrm{N^2O^4}$ eine Wärmeentwicklung von 388 K gefunden hat, der die Zahl von Thomsen sehr nahe kommt (l. c. 168).

g. Hydroxylamin.

Die Beobachtung Lossens, dass durch eine konzentrierte Kalilösung Hydroxylamin glatt in Ammoniak, Stickstoff und Wasser zersetzt wird, hat Berthelot[3]) zur Bestimmung der Bildungswärme desselben verwertet. Der etwas verwickelte Apparat muss im Original nachgesehen werden; das Ergebnis der Versuche, über welche keine numerischen Einzelheiten mitgeteilt sind, ist

$$3\,\mathrm{NH^3O\,Aq} = 2\,N + \mathrm{NH^3\,Aq} + 3\,\mathrm{H^2O} + 1710\,K.$$

[1]) J. pr. Ch. (2) 21, 461. 1880; Th. U. II, 187.

[2]) A. ch. ph. (5) 6, 161. 1875.

[3]) A. ch. ph. (5) 10, 433. 1877.

Hiernach beträgt die Bildungswärme

$$N + 3\,H + O + \text{Aq} = \text{N H}^3\,\text{O Aq} + 181\,K.$$

Abweichend von diesem Ergebnis ist die von Thomsen[1]) ermittelte Zahl, die durch Oxydation des salpetersauren Hydroxylamins mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung gewonnen wurde. Die Reaktion ist

$$4\,\text{N H}^3\,\text{O}\cdot\text{H N O}^3\,\text{Aq} + 6\,\text{Aq N O}^3\,\text{Aq} + 12\,\text{N H}^3\,\text{Aq} = 2\,N + N^2O + 6\,\text{H}^2\text{O} + 10\,\text{N H.}^4\,\text{N O}^3\,\text{Aq} + 4 \times 826\,K.$$

Die Neutralisationswärme des Hydroxylamins mit Salpetersäure ist 94 *K*; die übrigen Bildungswärmen sind bekannt (s. w. u.). Setzt man sie ein, so folgt

$$N + 3\,H + O + \text{Aq} = \text{N H}^3\,\text{O Aq} + 243\,K.$$

Der Unterschied gegen die Zahl von Berthelot ist beträchtlich. Letzterer giebt an, dass einige Prozente Stickoxydul bei der von ihm benutzten Reaktion entstehen. Da die Bildungswärme desselben negativ ist, und es sich auf Kosten des Wassers bildet, so könnte die wahre Reaktionswärme kleiner und die Bildungswärme des Hydroxylamins grösser ausfallen.

Die Neutralisationswärme des Hydroxylamins mit Salzsäure fand Berthelot gleich 92 *K*, Thomsen 93 *K*; mit Schwefelsäure fanden beide 108 *K*. Die Lösungswärme des salzsauren Salzes ist — 33 *K* (B.), — 36 *K* (Th.), des Sulfats — 58 *K* (B.), — 96 *K* (Th.). —

Daraus berechnet sich, wenn man von Thomsens Zahlen ausgeht, die Bildungswärme des festen Hydrochlorids zu 765 *K*, während die des Salmiaks 758 *K*, also nahezu gleich ist. Nach Berthelot wäre die erste Zahl um 62 *K* niedriger.

h. Chlorstickstoff.

Ohne Angabe von Einzelheiten teilt Troost[2]) mit, dass er mit Deville die Zersetzungswärme des Chlorstickstoffs zu 385 *K* gefunden habe. Die Angabe lässt sich nicht gut verwerten, da jede Mitteilung über die zu Grunde liegenden Zahlen fehlt.

i. Schwefelstickstoff und Selenstickstoff.

Dieser von Fordos und Gélis entdeckte Stoff, der seiner Zusammensetzung nach dem Stickoxyd analog ist, entsteht wie dieser unter Wärmebindung, wie Berthelot[3]) gefunden hat. Der Schwefelstickstoff wurde in einer Atmosphäre von Stickstoff durch einen galvanisch er-

---

[1]) Th. U. II, 77.

[2]) C. r. 69, 204. 1868.

[3]) A. ch. ph. (5) 28, 202. 1882.

glühenden Draht zur Explosion gebracht und entwickelte 322 *K* bei konstantem Volum, somit 319 *K* bei konstantem Druck. Die Bildungswärme ist demnach

$$N + \mathbf{S} = \mathbf{NS} - 319\ K.$$

Auf ähnliche Weise ergab sich[1]) für den Selenstickstoff

$$N + \mathbf{Se} = \mathbf{N\,Se} - 426\ K.$$

§ 11. Phosphor und seine Verbindungen.

a. Phosphor.

1. Die Atomwärme des Phosphors ist 0·054 bis 0·059 *K* für gelben, je nach der Temperatur, und 0·053 für roten Phosphor. Die Schmelzwärme beträgt — 1·51 *K*.

Die Umwandlung des gelben Phosphors in roten erfolgt unter sehr erheblicher Wärmeentwicklung, die nach den alsbald mitzuteilenden Messungen von Favre 273 *K* beträgt.

b. Phosphorsäure.

1. Die energische Verbrennung des Phosphors im Sauerstoff hat schon Lavoisier und Laplace[2]) veranlasst, eine Messung der dabei entwickelten Wärme vorzunehmen; mittelst des Eiscalorimeters erhielten sie in unseren Einheiten 1550 *K*.

Ähnliche Messungen haben später Despretz[3]) und Andrews[4]) gemacht. Der erste erhielt für ein Atom Phosphor etwa 2120 *K*, der andere 1784 *K*.

Messungen dieser Art sind unzweckmässig, weil die vollständige Verbrennung schwer zu erreichen ist und das Produkt meist Phosphortrioxyd neben Pentoxyd enthält. Dazu fehlt von letzterem der Übergang zur Orthophosphorsäure, da es sich in Wasser zu Metaphosphorsäure löst, deren Umwandlung in die Orthosäure zu langsam erfolgt, um gemessen werden zu können.

2. Aus diesem Grunde oxydierte Favre[5]) fein zerteilten Phosphor mittelst unterchloriger Säure und erhielt für roten Phosphor 2113 *K*, für gelben 2386 *K*. Da für jedes mittelst unterchloriger Säure zugeführte Sauerstoffatom ein Wärmeüberschuss von 93 *K* entsteht, so gilt für die Reaktion von gelbem Phosphor

$$2\,\mathbf{P} + 5\,O + Aq = 2\,H^3PO^4\,Aq + 2 \times 2153\ K.$$

[1]) A. ch. ph. (6) 1, 91. 1884.

[2]) Oeuv. de Lav. II, 305.

[3]) A. ch. ph. 37, 180. 1852.

[4]) Phil. Mag. (3) 32, 312. 1847.

[5]) Journ. de pharm. (3) 24, 316. 1853.

Der Versuch ist mit dem Quecksilbercalorimeter angestellt; Favre berechnet aus seinen Daten 2095 *K*.

Aus einem Versuche von Andrews (l. c.) über die Verbrennung des Phosphors im Chlor könnte die Bildungswärme der Phosphorsäure berechnet werden; ich lasse die Mitteilung darüber bei der Besprechung der Chloride folgen.

3. Die Bildung der Phosphorsäure bei der Wechselwirkung von rotem Phosphor und Jodsäure ist von Ditte[1]) calorimetrisch untersucht und zur Bestimmung der Bildungswärme der Jodsäure verwertet worden. Da indessen letztere gut bekannt ist, so ist es zweckmässiger, die Oxydationswärme des roten Phosphors aus den Zahlen zu berechnen. Die Versuche wurden mit dem Quecksilbercalorimeter gemacht und gaben 1333 cal. für 0·25 g roten Phosphor, somit in unseren Einheiten

$$\mathbf{P} + 2\,HJO^3\,Aq = H^3PO^4\,Aq + 2\,\mathbf{J} + 1653\,K.$$

Der Zerfall von Jodsäure in Jod und Sauerstoff erfolgt unter Wärmeabsorption, — 118 *K*; wir haben daher

$$2\,\mathbf{P} + 5\,O + Aq = H^3PO^4\,Aq + 2 \times 1889\,K.$$

Für den Übergang von gelbem in roten Phosphor ist nach Favre 273 *K* zu setzen, so dass die Bildungswärme auf jenen bezogen gleich 2162 *K* zu setzen ist. Das Resultat ist, da es mit dem Quecksilbercalorimeter gefunden wurde, nicht sehr zuverlässig.

4. Thomsen[2]) oxydierte fein zerteilten gelben Phosphor mit Jodsäure. Wird ersterer im Überschuss angewendet, so entstehen neben Jodwasserstoff phosphorige und Phosphorsäure in einem Verhältnis, dass beide gleich viel Sauerstoff aufnehmen, wie Thomsen durch mehrfache Analysen nachwies. Der Vorgang erfolgt also nach dem Schema

$$5\,HJO^3 + 8\,P + 12\,H^2O = 3\,H^3PO^4 + 5\,H^3PO^3.$$

Dabei entwickelt jedes Atom Jodsäure 2042·4 *K* und wir haben

$$5\,HJO^3\,Aq + 8\,\mathbf{P} + Aq = 3\,H^3PO^4\,Aq + 5\,H^3PO^3\,Aq + 10212\,K.$$

Der Zerfall der Jodsäure in Jodwasserstoff und Wasser erfolgt, wie man aus den Bildungswärmen (559 und 131 *K*) ersieht, unter einer Wärmeabsorption von 428 *K*. Wir haben also

$$5\,HJ\,Aq + 15\,O = 5\,HJO^3\,Aq + 2140\,K$$

und somit

$$8\,\mathbf{P} + Aq + 15\,O = 3\,H^3PO^4\,Aq + 5\,H^3PO^3\,Aq + 12352\,K.$$

---

[1]) A. ch. ph (4) 21, 52. 1870.

[2]) J. pr. Ch. (2) 11, 166. 1875.

Um hieraus die Bildungswärme der Phosphorsäure zu ermitteln,[1]) muss die Oxydationswärme der phosphorigen Säure bekannt sein. Die Versuche Thomsens darüber werden weiter unten Erwähnung finden; sie führten zur Gleichung

$$5\,H^3PO^3Aq + 5\,O = 5H^3PO^4Aq + 3886\,K,$$

so dass schliesslich nach Addition und Division der Summe mit 4

$$2\,\mathbf{P} + 5\,O + Aq = H^3PO^4Aq + 2 \times 2030\,K$$

für die Bildungswärme der gelösten Phosphorsäure aus gelbem Phosphor, Sauerstoff und Wasser folgt.

5. Die krystallisierte Phosphorsäure löst sich unter schwacher Erwärmung im Wasser

$$\mathbf{H^3PO^4} + Aq = H^3PO^4Aq + 27\,K,$$

so dass die Bildung derselben aus Phosphor, Sauerstoff und Wasser auf 2003 *K* fällt. Die Säure schmilzt bei 38°6 zu einer Flüssigkeit, welche leicht überkaltet werden kann. Diese löst sich in Wasser unter Entwicklung von 52 *K*; der Unterschied, 25 *K*, ist die latente Schmelzwärme der Phosphorsäure.

Bei der Lösung des Anhydrids, P^2O^5, in Wasser werden etwa 356 *K*. entwickelt,[2]) doch bildet sich dabei wesentlich Metaphosphorsäure, von der aus kein calorimetrisch brauchbarer Übergang zu der Orthophosphorsäure sich hat ausfindig machen lassen. Nimmt man an, dass bei letzterem keine erhebliche Wärmewirkung stattfindet, so würde ein Atom Phosphor beim Verbrennen zu Pentoxyd etwa 1850 *K* geben müssen; Andrews fand 1784 *K*.

c. Phosphorige Säure.

1. Die phosphorige Säure schmilzt in reinem Zustande bei 70°1; sie lässt sich leicht überkalten, so dass es keine Schwierigkeit macht ihre Lösungswärme sowohl im festen wie im flüssigen Zustande zu bestimmen; der Unterschied ist die Schmelzwärme. Thomsen fand[3])

$$\mathbf{PO^3H^3} + Aq = PO^3H^3Aq + 29\,K$$
$$PO^3H^3 + Aq = PO^3H^3Aq - 1\,K$$

so dass die latente Wärme 30 *K* beträgt. Die Zahl gilt für 18°; bei anderen Temperaturen wird der Wert sich ändern, weil die spezifische Wärme der festen und flüssigen Substanz voraussichtlich verschieden ist.

---

[1]) Thomsen führt seine Rechnung in etwas anderer Weise, doch scheint mir der oben eingehaltene Gang leichter zu übersehen.

[2]) Thomsen, l. c.

[3]) Th. U. II, 211.

2. Zur Bestimmung der Bildungswärme hat Thomsen[1]) die krystallisierte phosphorige Säure mit Bromwasser oxydiert; der Prozess verläuft unter starker Wärmeentwicklung, jedoch etwas langsam

$$\mathbf{PO^3H^3} + 2\mathrm{Br\,Aq} = \mathrm{H^3PO^4\,Aq} + 2\mathrm{H\,Br\,Aq} + 649\,K.$$

Nun ist $2H + 2Br\,\mathrm{Aq} = 2\mathrm{H\,Br\,Aq} + 556\,K$

$2H + O = \mathrm{H^2O} + 684\,K$

und es folgt $\mathbf{PO^3H^3} + O + \mathrm{Aq} = \mathrm{PO^4H^3\,Aq} + 777\,K.$

Für die gelöste Säure ist noch die Lösungswärme, — 1 K abzuziehen:

$$\mathrm{PO^3H^3\,Aq} + O = \mathrm{PO^4H^3\,Aq} + 778\,K.$$

Daraus folgt endlich, da die Bildungswärme der Phosphorsäure 2030 K beträgt, die der phosphorigen Säure aus Phosphor, Sauerstoff und Wasser

$$2\,\mathrm{P} + 3\,\mathrm{O} + \mathrm{Aq} = \mathrm{PO^3H^3\,Aq} + 2 \times 1252\,K.$$

Jedes halbe Atom Sauerstoff bringt also bei der Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure eine Wärmeentwicklung von 413 K, bei der Oxydation zu Phosphorsäure 406 K hervor. Die Zahlen kommen sich sehr nahe. Für die von Thomsen benutzte Methode, die Bildungswärme der Phosphorsäure zu bestimmen (S. 103), ist dieser Umstand sehr wertvoll, da ein Fehler in der Ermittelung des Verhältnisses der beiden Oxydationsstufen auf das Resultat nur einen höchst geringfügigen Einfluss hat.

Ältere Versuche von Favre[2]), bei welchen die Oxydation der phosphorigen Säure mit unterchloriger Säure im Quecksilbercalorimeter ausgeführt wurde, haben ziemlich abweichende Ergebnisse geliefert.

d. Unterphosphorige Säure.

1. Die Schmelzwärme der bei 17°4 sich verflüssigenden unterphosphorigen Säure ist von Thomsen[3]) ebenso wie die der phosphorigen Säure bestimmt worden und hat folgendes ergeben

$$\mathbf{PO^2H^3} + \mathrm{Aq} = \mathrm{PO^2H^3\,Aq} - 2\,K$$

$$\mathrm{PO^2H^3} + \mathrm{Aq} = \mathrm{PO^2H^3\,Aq} + 21\,K$$

so dass die Schmelzwärme 23 K ausmacht.

2. Zur Bestimmung der Bildungswärme haben sowohl Favre wie Thomsen dieselben Methoden benutzt, wie bei der phosphorigen Säure (l. c.). Ich sehe von der Mitteilung der Zahlen Favres ab.

---

[1]) ib. 213.

[2]) Journ. de pharm. (3) 24, 316. 1853.

[3]) B. B. 7, 996. 1874; Th. U. II, 211.

Thomsen oxydierte statt der freien unterphosphorigen Säure das Barytsalz derselben mit Bromwasser

$$BaP^2O^4H^4.H^2O + 8\,Br\,Aq = BaBr^2\,Aq + 6\,H\,Br\,Aq + 2H^3PO^4\,Aq + 2 \times 1387\,K.$$

Zur Benutzung dieser Messung müssen noch die Lösungswärme des Salzes, die Neutralisationswärme des Baryts mit unterphosphoriger und Bromwasserstoffsäure, die Bildungswärme der letzteren und die des Wassers herangezogen werden. Die Zahlen betragen der Reihe nach 3 *K*, 309 *K*, 278 *K*, 8 × 278·4 *K* und 4 × 683·6 *K*. Die Ausführung der Rechnung bleibt dem Leser überlassen, ihr Ergebniss ist

$$PO^2H^3\,Aq + 2O = PO^4H^3\,Aq + 1655\,K$$

und mit Rücksicht auf die Bildungswärme der Phosphorsäure

$$2\,P + O + Aq = 2\,PO^2H^3\,Aq + 2 \times 373\,K.$$

Die Aufnahme des ersten halben Sauerstoffatoms erfolgt also merkwürdiger Weise mit geringerer Wärmetönung, als die der weiteren bei der Bildung der sauerstoffreicheren Säuren.

e. Phosphorwasserstoff.

1. Durch Oxydation von Phosphorwasserstoff mit Brom hat J. Ogier[1]) die Bildungswärme desselben bestimmt. Er fand

$$PH^3 + 8\,Br + 4\,H^2O + Aq = H^3PO^4\,Aq + 8\,H\,Br\,Aq + 2546\,K$$

im Mittel von 5 Versuchen, die zwischen 2519 und 2592 lagen.

Durch Einsetzen der Bildungswärmen, 4 × 683·6, 3053 und 8 × 283·8 erhält man

$$P + 3\,H = PH^3 + 43\,K.$$

Ogier berechnet nach Daten von Berthelot eine Zahl, 116 *K*, die sehr nahe der Bildungswärme des Ammoniaks, 119 *K*, liegt, doch spricht die innere Wahrscheinlichkeit wohl mehr für den niederen Wert.

Auch der feste Phosphorwasserstoff, P^2H, wurde mit Brom oxydiert. Es fand sich

$$P^2H + 11\,Br + 8\,H^2O + Aq = 2H^3PO^4\,Aq + 11\,HBr\,Aq + 3672\,K.$$

Ogier berechnet hieraus nach Daten, die er teilweise Berthelot entnimmt, eine Bildungswärme von 177 *K*. Auf Grundlage der oben benutzten Messungen Thomsens folgt

$$2\,P + H = P^2H + 88\,K.$$

---

[1]) A. ch. ph. (5) 20, 9. 1880.

2. Phosphoniumjodür. Ogier[1]) löste diesen Körper in Wasser auf; er fand

$$\mathbf{PH^4J} + \mathrm{Aq} = PH^3 + \mathrm{HJAq} - 47\ K.$$

Setzt man die Bildungswärme ein, so folgt

$$\mathbf{P} + 4\,H + \mathbf{J} = \mathbf{PH^4J} + 222\ K.$$

Der Autor berechnet auf Grundlage anderer Daten 295 K.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde Jodphosphonium aus Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff erzeugt. Es fand sich

$$HJ + PH^3 = \mathbf{PH^4J} + 242\ K$$

woraus, übereinstimmend mit den Ergebnissen der ersten Methode, die Bildungswärme + 225 K folgt.

3. Phosphoniumbromür. Nach denselben Methoden fand Ogier für das Bromür

$$\mathbf{PH^4Br} + \mathrm{Aq} = PH^3 + \mathrm{HBrAq} - 30\ K,$$

woraus die Bildungswärme gleich 357 K folgt. Die Synthese ergab

$$PH^3 + HBr = \mathbf{PH^4Br} + 220\ K,$$

was zur Bildungswärme 347 K führt; das Mittel ist 352 K.

f. Phosphorchlorür.

1. Phosphorchlorür hat im flüssigen Zustande die Molekularwärme 0·287, im gasförmigen ist die spezifische Wärme 0·1347, die Molekularwärme 0·1853. Die Dampfwärme beim Siedepunkte ist nach Regnault 69 K.

2. Seine Bildungswärme ist ausschliesslich durch Zerlegung mit Wasser bestimmt worden. Es entsteht dabei Chlorwasserstoff und phosphorige Säure, aus deren bekannter Bildungswärme die gesuchte Grösse gefunden werden kann.

Favre[2]) fand für diese Reaktion 623 K, Berthelot und Jungfleisch[3]) 636 K, Thomsen[4]) 651 K. Es ist also

$$(-)\ \mathrm{PCl^3} + \mathrm{Aq} = \mathrm{PO^3H^3Aq} + 3\,\mathrm{HClAq} + 651\ K.$$

Kombiniert man das mit den Gleichungen der Salzsäure, der phosphorigen Säure und des Wassers

$$(+)\ 3\,H + 3\,Cl + \mathrm{Aq} = 3\,\mathrm{HClAq} + 1179\ K$$

---

[1]) A. ch. ph. (5) 20, 55. 1880.

[2]) Journ. de pharm. (3) 24, 328. 1853.

[3]) A. ch. ph. (5) 6, 307. 1875.

[4]) Th. U. II, 321.

$$(+)\ P + 1^1/_2\,O + Aq = PO^3H^3Aq + 1252\,K.$$
$$(-)\ 3\,H + 1^1/_2\,O = 1^1/_2\,H^2O + 1025\,K$$
so folgt
$$P + 3\,Cl = PCl^3 + 755\,K.$$

Eine weitere Kontrolle für diese Zahl ist nicht vorhanden. Es ist zu wünschen, dass die Bildungswärme des Phosphorchlorürs direkt bestimmt wird, um die der phosphorigen Säure sicher zu stellen, welche durch den etwas langsam verlaufenden Oxydationsprozess etwas zweifelhaft erscheint.

g. Phosphorchlorid.

Auch die Zersetzung des Phosphorchlorids durch Wasser ist von Favre[1]) gemessen worden, welcher 1371 *K* fand.

Berthelot und Luginin[2]) erhielten für die Zersetzung von Wasser 1189 *K*, für die mit Kali 2201 *K*. Zieht man von letzterer Zahl die fünffache Neutralisationswärme des Chlorkaliums, 687 *K* und die der Phosphorsäure mit überschüssiger Basis, 353 *K* ab, so bleibt 1161 *K*.

Thomsen[3]) erhielt für dieselbe Reaktion 1234 *K*; daraus berechnet sich ganz wie beim Chlorür die Bildungswärme

$$P + 5\,Cl = PCl^5 + 1050\,K.$$

Dieser Wert wurde durch die direkte Bildung des Chlorids aus Chlorür und freiem Chlor bestätigt. Für diese Reaktion ergab sich

$$PCl^3 + 2\,Cl = PCl^5 + 297\,K.$$

Addiert man diese Zahl zur Bildungswärme des Chlorürs, so folgt $755 + 297 = 1052\,K$, fast völlig gleich dem obigen Wert.

Andrews[4]) erhielt durch unmittelbare Synthese 1070 *K*.

h. Phosphoroxychlorid.

Berthelot und Luginin[5]) erhielten durch Zerlegung des Oxychlorids mit Wasser 747 *K*, mit Kalilösung 1487; aus letzterer Zahl berechnet sich für die Reaktion mit Wasser 789 *K*.

Durch Zerlegung des Oxychlorids mit Wasser erhielt Thomsen[6])

$$POCl^3 + Aq = PO^4H^3Aq + 3\,HCl\,Aq + 722\,K$$

und nach ähnlicher Rechnung wie oben

$$P + O + 3\,Cl = POCl^3 + 1460\,K.$$

[1]) l. c.
[2]) A. ch. ph. (5) 6, 308. 1875.
[3]) Th. U. II, 322.
[4]) Pogg. 75, 27. 1848.
[5]) A. ch. ph. (5) 6, 309. 1875.
[6]) Th. U. II, 324.

Die Zahl ist viel grösser, als die dem Pentachlorid entsprechende; somit würde Sauerstoff das Chlor unter Wärmeentwicklung verdrängen. Bei der Zerlegung des Pentachlorids mit Wasser, dass Oxychlorid entsteht, werden 166 *K* frei.

i. Phosphorbromür.

Berthelot und Luginin[1]) zerlegten Phosphorbromür mit verdünnter Kalilösung und erhielten 1306 *K*. Die Neutralisationswärme von 3 Bromwasserstoff und 1 phosphorige Säure betragen 692; der Reaktion des Wassers entspricht somit

$$PBr^3 + Aq = H^3PO^3Aq + 3HBrAq + 614\ K.$$

Durch unmittelbare Wechselwirkung zwischen dem Bromür und Wasser wurden 641 *K* gefunden. Die Autoren schreiben den Unterschied Nebenreaktionen zu. Benutzt man den Mittelwert 628 *K*, so folgt die Bildungswärme des Bromürs

$$P + 3Br = PBr^3 + 448\ K.$$

k. Phosphorbromid.

Durch Zerlegen mit Wasser fand Ogier[2])

$$PBr^5 + Aq = H^3PO^4Aq + 5HBrAq + 1147\ K.$$

woraus $P + 5Br = PbBr^5 + 591\ K.$

Der Wert wurde durch die Bildung des Bromids aus Bromür und Brom kontrolliert, wobei 203 *K* beobachtet wurden. Aus der von Berthelot und Luginin gefundenen Bildungswärme des Bromürs folgt 651 *K*.

l. Phosphoroxybromid.

Ogier (l. c.) bestimmte die Reaktionswärme mit Wasser

$$POBr^3 + Aq = H^3PO^4Aq + 3HBrAq + 797\ K$$

woraus $P + O + 3Br = POBr^3 + 1056\ K.$

m. Phosphorjodür.

Ogier[3]) brachte im Calorimeter Phosphor und Jod nebst einer Spur Schwefelkohlenstoff zusammen, und erhielt

$$P + 2J = PJ^2 + 99\ K.$$

Derselbe (l. c.) erhielt für das Trijodid einen naheliegenden Wert, 109 *K*, durch unmittelbare Bildung des Stoffes aus seinen Elementen. Das dritte Jodatom tritt somit unter sehr geringer Wärmewirkung zum Bijodid.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 6, 307. 1875.
[2]) C. r. 92, 83. 1881.
[3]) C. r. 92, 83. 1881.

§ 12. Arsen und seine Verbindungen.

a. Arsen.

Bettendorff und Wüllner fanden (I, 761) die spezifische Wärme des Arsens verschieden; krystallisiertes gab 0·830, amorphes 0·758; die entsprechenden Atomwärmen sind 0·0622 und 0·0569. Regnault hat für krystallisiertes 0·0611 gefunden.

b. Arsensäure.

Favre[1]) oxydierte Arsenpulver mit unterchloriger Säure und erhielt auf 1 g Substanz 1969 cal., also für ein Atom 1477 K, woraus die Bildungswärme der Arsensäure aus Arsen, Sauerstoff und Wasser sich zu 1242 K berechnet.

Thomsen[2]) oxydierte Arsen mit Bromwasser

$$\mathbf{As} + 5\,\mathrm{Br\,Aq} = \mathrm{As\,O^4\,H^3\,Aq} + 5\,\mathrm{HBr\,Aq} + 837\,K.$$

Hieraus folgt unter Rücksicht auf

$$5\,H + 5\,\mathrm{Br\,Aq} = 5\mathrm{H\,Br\,Aq} + 1419\,K$$
$$5\,H + 2^1/_2\,O = 2^1/_2\,\mathrm{H^2\,O} + 1709\,K$$
$$\mathbf{As} + 2^1/_2\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{As\,O^4\,H^3\,Aq} + 1127\,K.$$

Die Lösungswärme des Anhydrids, As^2O^5, konnte nicht unmittelbar gemessen werden, weil der Lösungsvorgang zu langsam erfolgt; es wurde statt dessen Natronlösung benutzt und aus dem Unterschiede der Neutralisationswärme mit gelöster Arsensäure und festem Anhydrid (748 und 808 K) die Lösungswärme des letzteren

$$\mathbf{As^2\,O^5} + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{As\,O^4\,H^3\,Aq} + 2 \times 30\,K$$

gefunden. Die Bildungswärme des Anhydrids wird dadurch

$$2\,\mathbf{As} + 5\,O = \mathbf{As^2\,O^5} + 2194\,K.$$

c. Arsenige Säure.

1. Von Regnault ist die spezifische Wärme des Arsentrioxyds zu 0·1279 bestimmt worden; die Molekularwärme ist daher 0·253 K.

Die Verbindung ist in mehreren Modifikationen bekannt, insbesondere in der amorphen, glasartigen, und der opaken, krystallisierten Form. Letztere entsteht aus der ersten unter Energieverlust, denn Favre[3]) fand die Lösungswärme der glasartigen Säure in überschüssigem Kali zu 106·5 cal. pro Gramm, die der opaken zu 93·6 cal. Der Unterschied von 12·9 cal. macht für As^2O^3 25·6 K.

---

[1]) Journ. de pharm. (3) 24, 324. 1853.

[2]) J. pr. Ch. (2). 11, 174. 1875.

[3]) Journ. de pharm. (3) 2

2. Durch Oxydation der arsenigen Säure mit unterchloriger Säure erhielt Favre[1]) 507 cal. pro Gramm, also für As^2O^3 1004 *K*; nach Abzug der Oxydationskonstante (93 *K* für O) kommt für die Oxydation der festen, opaken arsenigen Säure zu gelöster Arsensäure 818 *K*.

Thomsen[2]) führte die Oxydation mit Jodsäure aus und erhielt

$$3\,As^2O^3Aq + 2\,H\,O\,JO^2Aq = 6\,As\,O^4H^3Aq + 2\,H\,J\,Aq + 1500\,K.$$

Da $2\,H\,J\,Aq + 6\,O = 2\,HO\,JO^3Aq + 853\,K$

so folgt $As^2O^3Aq + 2\,O = 2\,As\,O^4H^3Aq + 2 \times 392\,K.$

Trotz der starken entsprechenden Wärmeentwicklung wird eine Lösung von arseniger Säure durch den freien Sauerstoff der Luft nicht oxydiert.

Die Bildungswärme der arsenigen Säure folgt hieraus

$$2\,\mathbf{As} + 3\,O + Aq = 2\,As\,O^3H^3Aq + 2 \times 735\,K.$$

Zur Bestimmung der Lösungswärme des Trioxyds wurde derselbe Weg eingeschlagen wie beim Pentoxyd; die Verbindung mit Natron gab 75 *K* für die feste opake, 151 für die gelöste Säure, somit — 76 *K* als Lösungswärme. Dadurch wird die Bildungswärme des Anhydrids

$$2\,\mathbf{As} + 3\,O = \mathbf{As^2O^3} + 1547\,K.$$

d. Arsenwasserstoff.

Die Bildungswärme dieses Gases wurde von Ogier[3]) in derselben Weise festgestellt, wie die des Phosphorwasserstoffs. Es fand sich

$$As\,H^3 + 8\,Br + 4\,H^2O + Aq = H^3As\,O^4Aq + 8\,H\,Br\,Aq + 2129\,K$$

woraus, da die Bildungswärme der Arsensäure 2152 *K* beträgt

$$\mathbf{As} + 3\,H = As\,H^3 - 441\,K.$$

Die Bildungswärme ist also stark negativ. Ogier berechnet — 367 *K*.

Ogier zeigt (a. a. O.) dass die Stabilität der drei analogen Wasserstoffverbindungen NH^3, PH^3 und AsH^3 progressiv abnimmt. Dem entspricht der Gang der Bildungswärmen, wie sie in diesem Buche berechnet sind, nicht aber die vom Autor berechnete fast vollständige Gleichheit bei den ersten beiden Gliedern.

e. Arsenchlorür.

1. Die Molekularwärme des flüssigen Arsenchlorürs fand de Heen zu 0·223, die des dampfförmigen Regnault zu 0·206. Die Dampfwärme

[1]) Journ. de pharm. (3) 24, 324. 1853.
[2]) J. pr. Ch. 11, 174. 1875. Th. U. II. 230.
[3]) A. ch. ph (5) 20, 17. 1880.

ist nach Regnault beim Siedepunkt 84 *K*; die totale, von 0° gerechnete Wärme, 126·6 *K*.

2. Die Bildungswärme ist direkt von Andrews[1]) durch Verbrennen von Arsen im Chlorgase gemessen worden. Ein Liter Chlorgas gab 2233 cal.; für 3 Cl = 106·4 g macht das 748 *K*, wenn man die theoretische Gasdichte des Chlors benutzt; die wirkliche ist 1 bis 2 Proz. grösser, und in demselben Verhältnisse wäre die Zahl zu verkleinern.

Frei von dieser Unsicherheit sind die Messungen von Thomsen[2]) welche sich auf die Gewichtszunahme des Arsens stützen. Es ergab sich

$$\mathbf{As} + 3\,Cl = \mathrm{As\,Cl^3} + 715\,K.$$

Bei der Zersetzung mit Wasser werden nach Favre[3]) 93·4 cal. pro Gramm, also für $\mathrm{As\,Cl^3} = 181{\cdot}4$ g 169 *K* entwickelt. Thomsen[4]) fand für die gleiche Reaktion 176 *K*; es ist also

$$\mathrm{As\,Cl^3 + Aq = As\,O^3\,H^3\,Aq + 3\,H\,Cl\,Aq} + 176\,K.$$

Vereinigt man diese Gleichung mit der Bildungswärme des Arsenchlorürs, der Salzsäure und des Wassers, $(715{,}3 \times 393 \text{ und } \frac{3}{2} \times 684)$, so folgt

$$2\,\mathbf{As} + 3\,O + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{As\,O^3\,H^3\,Aq} + 2 \times 738\,K$$

nahe übereinstimmend mit dem oben gefundenen Werte 735 und somit eine Bestätigung für denselben.

Berthelot[5]) fand für die Zersetzung des Arsenchlorids mit Kalilösung 668 *K*, woraus für die Reaktion mit Wasser sich 180 *K* ableitet.

f. Arsenbromür.

Über diesen Stoff besitzen wir nur einen Versuch von Berthelot[5]), welcher denselben mit Kalilösung zersetzte und fand

$$\mathbf{As\,Br^3} + \mathrm{5\,K\,OH\,Aq = 3\,KBr\,Aq + K^2O.As\,O^3\,H^3\,Aq} + 598\,K.$$

Hieraus folgt die Bildungswärme

$$\mathbf{As} + 3\,\mathrm{Br} = \mathbf{As\,Br^3} + 449\,K.$$

g. Arsenjodür.

Berthelot hat (l. c.) gleichfalls Arsenjodür mit Kalilösung zersetzt und gefunden

[1]) Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.
[2]) Th. U. II, 327.
[3]) Journ. de pharm. (3) 24, 330. 1853.
[4]) J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.
[5]) A. ch. ph. (5) 15, 210. 1878.
[6]) A. ch. ph. (5) 15, 210. 1878.

$$AsJ^3 + 5\,KOH\,Aq = 3\,KJ\,Aq + K^2.O.AsO^3H^3\,Aq + 462\,K.$$

Die Bildungswärme wird daraus

$$As + 3\,J = AsJ^3 + 127\,K.$$

§ 13. Antimon und seine Verbindungen.

a. Antimon.

Die spezifische Wärme des Antimons ist von Regnault gleich 0·0508, von Kopp 0·0523, von Bunsen 0·0495 angegeben worden; die Atomwärme beträgt 0·0611, 0·0630, und 0·0595 *K*.

b. Antimonchlorür.

Obwohl Antimon im Sauerstoff leicht verbrennt, kann man diesen Vorgang nicht calorimetrisch verwerten, da das Produkt keine konstante Zusammensetzung hat. So lässt sich denn auch die Angabe aus Dulongs hinterlassenen Notizen,[1]) dass 1 l Sauerstoff bei der Verbindung mit Antimon 5·552 cal. entwickle, nicht rationell berechnen.

Dagegen entsteht bei der Einwirkung des Chlors auf das Metall, je nach dem Überschuss des einen oder des anderen Elements, Chlorür oder Chlorid. Andrews[2]) fand die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Chlorürs gleich 2728 cal. auf ein Liter Chlor, also für 3 Cl zu 914 *K*. Denselben Wert erhielt Thomsen[3]) in 4 Versuchen:

$$Sb + 3\,Cl = SbCl^3 + 914\,K.$$

c. Antimonchlorid.

Thomsen[4]) erhielt durch Einwirkung von Chlor auf Antimonchlorür

$$SbCl^3 + 2\,Cl = SbCl^5 + 135\,K,$$

woraus, da

$$Sb + 3\,Cl = SbCl^3 + 914\,K$$

$$Sb + 5\,Cl = SbCl^5 + 1049\,K$$

folgt. Die beiden letzten Chloratome geben eine sehr viel geringere Wärmeentwicklung, 68 *K* pro Atom, als die drei ersten, 305 pro Atom. Damit stehen wohl auch die energisch chlorierenden Wirkungen des Pentachlorids im Zusammenhange.

d. Antimonfluorid.

Das Antimonfluorid wird nicht, wie die anderen Halogenverbindungen dieses Elements, durch Wasser gefällt. Indessen erfolgt dennoch in der Lösung eine Zersetzung, denn Guntz[5]) fand die Lösungswärme

[1]) C. r. 7, 871.
[2]) Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.
[3]) Th. U. II, 329.
[4]) Th. U. II, 329.
[5]) A. ch. ph. (6) 3, 47. 1884.

von — 12 *K* auf — 20 *K* heruntergehend, wenn 58 bis 407 Atome Wasser auf ein $SbFl^3$ genommen werden. Ein Überschuss von Flusssäure giebt indessen nur eine geringe Wärmeentwicklung.

Antimonoxyd löst sich in Flusssäure unter Entwicklung von 101 *K* (für ein Atom Antimon). Die Zahl bezieht sich auf das oktaedrische Oxyd; das prismatische giebt nur 95 *K* und ebensoviel das amorphe.

e. Antimonoxyd.

1. Die spezifische Wärme des Oxydes Sb^2O^3 ist von Regnault zu 0·0901 bestimmt worden; die Molekularwärme wird daher 0·263.

2. Bei der Zersetzung des Antimonchlorürs durch Wasser entsteht nicht das Hydroxyd, sondern es bilden sich je nach der Wassermenge verschiedene Oxychloride, bei viel Wasser vorherrschend $Sb^4O^5Cl^2$. Erst durch Zusatz eines basischen Stoffes, Soda, Kalilauge u. dergl. lässt sich das Chlor völlig entfernen. Thomsen[1]) verfuhr so, dass er das Chlorür zuerst durch Wasser zersetzte, den Niederschlag auswusch und im Calorimeter mit Natronlauge behandelte; die Wärmetönungen beider Reaktionen wurden gemessen und daraus berechnet, welche Wärmetönung dem Vorgang $SbCl^3 + 3H^2O = SbO^3H^3 + 3HCl$ entspricht. Es ergab sich, dass, während die ersten Chloratome unter Wärmeentwicklung gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, die letzten dabei Wärme verbrauchen; für die vollständige Zersetzung folgt

$$SbCl^3 + Aq = SbO^3H^3 + 3HClAq + 77K.$$

Hieraus folgt in mehrfach gezeigter Weise

$$2Sb + 3O + 3H^2O = 2SbO^3H^3 + 2 \times 837 K.$$

3. Guntz[2]) löste einerseits Antimonchlorid, andererseits Antimonoxyd in konzentrierter Salzsäure und bestimmte drittens die Lösungswärme von Chlorwasserstoff in derselben konzentrierten Salzsäure. Dadurch gelangte er zur Gleichung

$$Sb^2O^3 + 6HCl = 2SbCl^3 + 3H^2O + 2 \times 450 K.$$

Durch Substitution der Bildungswärme folgt

$$2Sb + 3O = 2SbO^3 + 2 \times 830 K.$$

Die Zahl, die sich auf prismatisches Oxyd bezieht, kommt der von Thomsen für hydratisches, amorphes Oxyd gefundenen sehr nahe.

Dieselbe Zahl fand Guntz durch Auflösen von Antimonchlorid in

[1]) Th. U. II. 331.

[2]) A. ch. ph. (6) 3, 54. 1884.

verdünnter Flusssäure einerseits, und Antimonoxyd in salzsäurehaltiger verdünnter Flusssäure andererseits.

Die Bildungswärme des krystallisierten Oxychlorids SbOCl wurde in ähnlicher Weise bestimmt. Ohne die direkten Messungen mitzuteilen, giebt Guntz

$$Sb^2O^3 + 2\,HCl = 2\,SbOCl + H^2O + 374\,K,$$

woraus, wenn man die Bildungswärme des Oxyds 830 K benutzt,

$$Sb + O + Cl = SbOCl + 897\,K.$$

Die Zahl liegt zwischen der Bildungswärme des Oxyds und des Chlorürs. In gleicher Weise gab das Oxychlorid $Sb^4O^5Cl^2$, welches in prismatischen Krystallen angewendet wurde,

$$2\,Sb^2O^3 + 2\,HCl = Sb^4O^5Cl^2 + H^2O + 206\,K,$$

woraus $$4\,Sb + 5\,O + 2\,Cl = Sb^4O^5Cl^2 + 4 \times 822\,K.$$

f. Antimonsäure.

Die Zersetzung des Antimonpentachlorids durch Wasser geht glatter vor sich, als die des Trichlorids, indem ausschliesslich Antimonsäure entsteht. Sie entwickelt nach Thomsen[1]) 352 K,

$$SbCl^5 + Aq = SbO^4H^3 + 5\,HClAq + 352\,K.$$

Da nun $$Sb + 5\,Cl = SbCl^5 + 1049\,K$$

$$5\,Cl + 5\,H + Aq = 5\,HClAq + 1966\,K$$

$$10\,H + 5\,O = 5\,H^2O + 2 \times 1709\,K,$$

so folgt $$2\,Sb + 5\,O + 3\,H^2O = 2\,SbO^4H^3 + 2 \times 1144\,K$$

für die Bildung der Antimonsäure aus Antimon, Sauerstoff und Wasser.

Vergleicht man die entsprechenden Wärmeentwicklungen bei der Oxydation von Phosphor, Arsen und Antimon, so findet man sie für Arsen am kleinsten, ganz ähnlich wie auch in den Reihen Chlor, Brom, Jod und Schwefel, Selen, Tellur die Elemente mit dem mittleren Atomgewicht die kleinste Oxydationswärme zeigen.

§ 14. Bor und seine Verbindungen.

a. Bor.

An einer früheren Stelle (I, 761) ist die starke Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Bors mit der Temperatur eingehend besprochen worden. Die Atomwärme geht von 0·0241 K bis 0·0403 K hinauf.

b. Borchlorid und Borsäure.

---

[1]) J. pr. Ch. 16, 324. 1877. Th. U. II. 331.

Im Quecksilbercalorimeter haben Troost und Hautefeuille[1]) amorphes Bor mit Chlor in Borchlorid übergeführt und das entstandene Produkt alsbald in Wasser geleitet. Die gesamte Wärmeentwicklung entspricht der Oxydation des Bors durch Chlor zu wässeriger Borsäure

$$\mathbf{B} + 3\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{B\,O^3\,H^3\,Aq} + 3\,\mathrm{H\,Cl\,Aq} + 1832\,K$$

und ergiebt

$$2\,\mathbf{B} + 3\,O + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{B\,O^3\,H^3\,Aq} + 2 \times 1676\,K.$$

Die Lösungswärme der Borsäure haben die Autoren bestimmt, geben sie aber merkwürdiger Weise nicht an, sondern nur das Resultat, zu dem sie gelangen

$$2\,\mathbf{B} + 3\,O = \mathbf{B^2\,O^3} + 2 \times 1586\,K.$$

Beim Auflösen des Borchlorids in Wasser erhielten dieselben 792 K, woraus für die Bildung des Borchlorids folgt

$$\mathbf{B} + 3\,Cl = \mathrm{B\,Cl^3} + 1040\,K.$$

Die Lösungswärme der Borsäure, sowie des Anhydrids ist von Berthelot[2]) bestimmt worden. Für $\mathrm{B\,O^3\,H^3}$ ist sie $-38\,K$. Das Anhydrid wurde in Natronlauge gelöst und gab für $\mathrm{B^2\,O^3}$ 275 K, während die gelöste Säure 202 K giebt; daher ist die Lösungswärme $+73\,K$ und die Bindungswärme des Wassers

$$\mathbf{B^2\,O^3} + 3\,\mathrm{H^2\,O} = 2\,\mathbf{B\,O^3\,H^3} + 121\,K.$$

Auch von Ditte[3]) liegen ähnliche Messungen vor; mit dem Quecksilbercalorimeter fand er die Lösungswärme des Hydrats $-31\,K$, die des Anhydrids $+64\,K$. Es liegt kein Grund vor, diese Zahlen für genauer zu halten, als die vorstehenden.

c. Borfluorid giebt beim Auflösen in Wasser nach Hammerl[4]) 245 K; es ist daher

$$4\,\mathrm{B\,Fl^3} + \mathrm{Aq} = 3\,\mathrm{H\,BFl^4\,Aq} + \mathrm{B\,(O\,H)^3\,Aq} + 980\,K.$$

Thomsen hat[5]) die Wechselwirkung zwischen Borsäure und Flusssäure in wässeriger Lösung untersucht. Auf $\mathrm{B^2\,O^3}$ erhielt er mit n H Fl folgende Zahlen

n	K
2	$91{\cdot}3 = 2 \times 45{\cdot}7$
4	$186{\cdot}0 = 4 \times 46{\cdot}5$

[1]) C. r. 70, 185. 1870. A. ch. ph. (5) 9, 73. 1876.
[2]) A. ch. ph. (5) 17, 132. 1879.
[3]) A. ch. ph. (5) 13, 67. 1878.
[4]) C. r. 90, 312. 1880.
[5]) Th. U. II, 421.

n	K
6	274·7 = 6 × 45·8
8	294·8 = 8 × 36·8
12	291·4 = 12 × 24·3.

Die Wärmeentwicklung wächst proportional der Säuremenge bis n = 6; für die nächsten beiden Äquivalente nimmt sie nur wenig zu, und darauf wird sie kleiner. Die Wechselwirkung der beiden Stoffe geht bis zur Bildung der Borfluorwasserstoffsäure $HBFl^4$ oder $H^2B^2Fl^8$.

§ 15. Kohlenstoff und seine Verbindungen.

a. Kohlenstoff.

1. Über die eigentümlichen Verhältnisse der spezifischen Wärme des Kohlenstoffs sind früher (I, 761) ausführliche Mitteilungen gemacht worden, auf die hier verwiesen werden muss. Es soll nur daran erinnert werden, dass die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs, Diamant, Graphit und amorphe Kohle, verschiedene spezifische Wärme zeigen, und zwar Diamant eine kleinere, Graphit und amorphe Kohle eine unter sich gleiche grössere. Die Zahlen verändern sich stark in gleichem Sinne wie die Temperatur und erreichen bei 600° einen gemeinsamen Wert, 0·441 bis 0·443, der sich weiterhin nur noch langsam ändert.

2. Auch der Energieinhalt der verschiedenen Modifikationen ist ungleich, was sich in den Verbrennungswärmen zeigt. Favre und Silbermann haben[1]) dieselben für die verschiedenen Modifikationen bestimmt und sie für Holzkohle 969·8 K, für Retorten- und Zuckerkohle übereinstimmend 965·3 K, für Graphit 933·6 und für Diamant in zwei Versuchen 932·4 K und 945·5 K gefunden. Holzkohle enthält somit die grösste Energiemenge; zu ihrer Umwandlung in Zuckerkohle würde sie 4·5 K, in Graphit 36·2 K und in Diamant 37·4, resp. 24·3 K abgeben müssen.

Die beiden Messungen mit dem Diamant zeigen einen Unterschied, welcher weit über die Versuchsfehler hinausgeht. Die Autoren erwähnen, dass die zum zweiten Versuche dienenden Diamanten vorher ausgeglüht waren und stellen frageweise die Vermutung auf, dass der Diamant beim Abkühlen einen Teil der Wärme zurückbehalten habe, indem sie dies Verhalten als analog dem Zurückbehalten des Lichtes bei der Phosphoreszenz des Diamants ansehen. Ist diese Vermutung begründet, so wäre auch die auffallend kleine spezifische Wärme des Diamants damit in Zusammenhang zu bringen, da die gebräuchlichen Messmethoden nur die bei schneller Abkühlung abgegebenen Wärmemengen zu messen

[1]) A. ch. ph. (3) 34, 408. 1852.

gestatten. Die Sache verdient, eingehend experimentell erforscht zu werden.

b. Kohlensäure.

1. Die spezifische Wärme der Kohlensäure hängt von der Temperatur ab; Regnault fand sie 0·1343 zwischen —30° und +10°, 0·2025 zwischen 10° und 100° und 0·2169 zwischen 10° und 200°. E. Wiedemann erhielt bei 0° 0·1952, bei 100° 0·2169, bei 200° 0.2387.

Nach der oben (S. 54) angegebenen Methode haben Mallard und Le Chatelier[1]) die Molekularwärme des Kohlendioxyds bei konstantem Volum gemessen; sie geben dafür die Formel $0{\cdot}063 + 0{\cdot}0000564\,t - 0{\cdot}0000000108\,t^2$. Berthelot und Vieille (S. 55) geben zwischen 2000° und 4000° die Formel $0{\cdot}191 + 0{\cdot}000015\,(t - 2000)$.

2. Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ist eine der wichtigsten Konstanten der Thermochemie, die Grundlage aller technischen und physiologischen Energieberechnungen. Sie ist schon von Lavoisier und Laplace[2]) gemessen worden, welche fanden, dass eine Unze Kohle sechs Pfund und zwei Unzen Eis beim Verbrennen schmelzen konnte. In unseren Einheiten beträgt diese Messung 735 *K*.

Spätere Zahlen haben wir von Dulong,[3]) nach welchem 1 l „Kohlenstoffdampf“ 7858 cal. beim Verbrennen geben soll. Zur Zeit dieser Bestimmungen galt 12·24 für das Atomgewicht des Kohlenstoffs; auf unsere Einheiten umgerechnet, erhalten wir 860 *K*, ziemlich entfernt von der Wahrheit. Viel richtiger ist der Wert von Despretz,[4]) nach welchem 1 g Sauerstoff beim Verbrennen der Kohle 2967 cal. giebt, also $O^2 = 32$ g 949 *K*. Grassi erhielt im Mittel von 13 Versuchen 926 *K*, Andrews[6]) 946 *K*. Der letztere scheint zuerst bemerkt zu haben, dass bei der Verbrennung im Sauerstoff stets Kohlenoxyd entsteht, wodurch der beobachtete Wert zu klein wird; er hat bei der Berechnung auf diesen Umstand Rücksicht genommen.

3. Favre und Silbermann[7]) stellten eine sehr eingehende Untersuchung über die Verbrennungswärme der Kohle an. Ein Teil derselben, die verschiedenen Modificationen der Kohle betreffend, ist bereits mitgeteilt worden (S. 117). Hier seien die Versuche mit vollkommen

[1]) C. r. 93, 1014. 1881.
[2]) Oeuv. de Lav. II, 305.
[3]) C. r. 7, 871. 1838.
[4]) A. ch. ph. 37, 180. 1828.
[5]) Journ. de pharm. 8, 170. 1843.
[6]) L. A. 68, 188. 1848.
[7]) A. ch. ph. (3) 34, 403. 1852.

gereinigter Holzkohle besonders erwähnt; es wurden 18 Verbrennungen in 3 Reihen ausgeführt; die Mittelwerte derselben sind 8086, 8081 und 8080 cal. pro Gramm. Für C = 12 g folgt

$$C + 2O = CO^2 + 969{\cdot}8\ K.$$

Auf die Bildung des Kohlenoxyds wurde jedesmal Rücksicht genommen, indem die Verbrennungsprodukte analysiert wurden.

Die Zahlen von Favre und Silbermann sind die letzten, welche wir für die fragliche Reaktion besitzen. Sie sind mittelst des Verbrennungscalorimeters bestimmt, also frei von prinzipiellen Einwänden und sollen deshalb den weiteren Rechnungen zu Grunde gelegt werden.

c. Kohlenoxyd.

1. Die Molekularwärme beträgt nach Regnault 0·0686 *K*, nach Wiedemann 0·0678 *K*.

2. Durch Abzug der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds von der der Kohle erfährt man die Bildungswärme des ersteren. Wir haben darüber eine Angabe in Dulongs hinterlassenen Notizen,[1]) nach welcher die Verbrennungswärme 699 *K* beträgt. Grassi[2]) giebt sie zu 524 *K* an.

Andrews[3]) hatte mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass das reine Kohlenoxyd im Sauerstoff nicht regelmässig fortbrennen wollte; er mischte es deshalb mit Wasserstoff und brachte dessen Verbrennungswärme in Abzug. So erhielt er für 1 l Kohlenoxyd im Mittel 3057 cal., somit für CO = 28 g 683 *K*. Auch Favre und Silbermann verbrannten wasserstoffhaltiges Kohlenoxyd; die Substanzmenge wurde durch Auffangen und Wägen der Kohlensäure festgestellt. Ihr Ergebnis ist 673 Cal.

Berthelot[4]) gelang es, reines Kohlenoxyd zu verbrennen. Er erhielt im Mittel von acht Versuchen 682·2 *K*, von weiteren vier Versuchen 681·2, so dass er als allgemeines Mittel 681·7 annimmt.

Neuerdings hat Berthelot[5]) in seiner „calorimetrischen Bombe" die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds gleich 683 *K* (auf konstanten Druck berechnet) gefunden.

Thomsen[6]) hat sich wiederholt mit der Verbrennung des Kohlenoxyds beschäftigt, 1873, 1880 und 1882. Über die erste Versuchsreihe

---

[1]) C. r. 7, 871. 1838.
[2]) J. pr. Ch. 36, 193. 1845; aus Journ. de pharm. (3) 8, 170. 1843.
[3]) Phil. Mag. (3) 32, 321.
[4]) A. ch. ph. (5) 13, 11. 1878.
[5]) A. ch. ph. (5) 23, 177. 1881.
[6]) Th. U. II, 284.

sind keine Einzelheiten veröffentlicht worden, sondern nur der Mittelwert 668 *K*.

Die Versuche von 1880, sechs an der Zahl, gaben 679·6 *K*, die von 1882 gaben gleichfalls 679·6. Der Wert ist um etwa $^1/_2$ Prozent kleiner, als der von Berthelot; weiterhin bedienen wir uns der runden Zahl 680 *K*.

Aus $CO + O = CO^2 + 680\,K$

und $C + 2\,O = CO^2 + 970\,K$

folgt $C + O = CO + 290\,K$.

Ausser dieser Methode ist von Favre und Silbermann (l. c.) noch eine andere angewendet worden, um die Bildungswärme des Kohlenoxyds zu ermitteln. Es ist schon bemerkt worden, dass bei der Verbrennung der Kohle im Calorimeter stets Kohlenoxyd entsteht. Durch Kombination zweier Versuche, bei denen möglichst verschiedene Mengen Kohlenoxyd sich gebildet hatten (die durch die Analyse festgestellt wurden), erlangten sie zwei unabhängige Gleichungen, aus denen die beiden unbekannten Verbrennungswärmen leicht zu berechnen waren. Allerdings giebt diese Methode keine grosse Genauigkeit, da die Menge des Kohlenoxyds einige Prozente nicht übersteigt, doch gelangten die Autoren zu der annähernd richtigen Zahl.

Es ist auffällig, dass bei der Verbindung des Kohlenstoffs mit dem ersten Sauerstoffatom sehr viel weniger Wärme frei wird, als beim Zutritt des zweiten. Man hat das darauf zurückgeführt, dass der Kohlenstoff bei der Bildung des Kohlenoxyds in Gasform übergeführt wird, und dazu viel Energie erforderlich ist. Nimmt man vermutungsweise an, dass abgesehen von diesem Umstande beide Sauerstoffatome gleich viel Wärme entwickeln würden, so folgt, dass die Vergasungswärme des Kohlenstoffs etwa 390 *K* betragen müsste. Genauer wäre es, die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds auf konstantes Volum umzurechnen, wodurch, da ein Volum verschwindet, dieselbe sich auf 677 *K*, und die hypothetische Vergasungswärme der amorphen Kohle auf 387 stellt. Weiteres über die Anwendung dieser Annahme auf die übrigen Kohlenstoffverbindungen wird im sechsten Kapitel bei der Besprechung der organischen Verbindungen gebracht werden.

Das Kohlenoxyd löst sich in einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür leicht auf; dabei findet nach Hammerl[2]) eine Wärmeentwicklung von 114 *K* statt.

[1]) B. B. 6, 1536. 1873.

[2]) C. r. 89, 97. 1879.

d. Methan.

1. Die spezifische Wärme ist von Regnault zu 0·5929 gefunden worden; die Molekularwärme beträgt daher 0·0949 *K*.

2. Die Bildungswärme des Methans ist ausschliesslich durch Verbrennung bestimmt worden, und zwar ist der Versuch sehr häufig angestellt. Wir haben Zahlen von Dulong,[1]) Grassi,[2]) Andrews,[3]) Favre und Silbermann,[4]) Thomsen[5]) und Berthelot;[6]) dieselben betragen

Dulong	2137 *K*
Grassi	1776 „
Andrews	2108 „
Favre und Silbermann	2090 „
Thomsen	2119 „
Berthelot	2135 „

Die fünf ersten Werte sind durch freie Verbrennung erhalten, der sechste durch Detonation in einem geschlossenen Gefässe; derselbe ist aber auf konstanten Druck reduziert. Wir benutzen, wie gewöhnlich, den Wert von Thomsen. Aus

$$CH^4 + 4\,O = CO^2 + 2H^2O + 2119\,K$$

folgt

$$C + 4\,H = CH^4 + 218\,K.$$

e. Carbonylchlorid.

Berthelot[7]) leitete das Gas in verdünnte Kalilösung und erhielt

$$4\,K\,OH\,Aq + CO\,Cl^2 = K^2CO^3\,Aq + 2K\,Cl\,Aq + 1032\,K.$$

Thomsen[8]) zeigte eine Fehlerquelle bei solchen Versuchen auf, da die Kohlensäure zum Teil unabsorbiert aus der verdünnten Kalilösung austritt. Er bestimmte diese Menge und erhielt etwas höhere Werte, im Mittel 1052 *K*. Substituiert man die Bildungswärmen, so folgt

$$C + O + 2\,Cl = CO\,Cl^2 + 556\,K.$$

Ferner verbrannte Thomsen ein Gemenge von Carbonylchlorid und Wasserstoff mit überschüssigem Sauerstoff; es bildet sich dabei quantitativ Chlorwasserstoff und Kohlensäure

$$CO\,Cl^2 + 2H + O = CO^2 + 2H\,Cl.$$

---

[1]) C. r. 7, 871. 1838.

[2]) Journ. de pharm. (3) 8, 1845.

[3]) Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.

[4]) A. ch. ph. (3) 34, 426. 1852.

[5]) Th. U. II, 94.

[6]) A. ch. ph. (5) 23, 178. 1881.

[7]) A. ch. ph. (5) 17, 129. 1879.

[8]) Th. U. II, 359.

Die Einzelheiten dieser sehr komplizierten Versuche sind im Original nachzusehen; als Endergebnis folgt für die Bildungswärme des Carbonylchlorids 547 *K*; der Mittelwert beider Reihen ist 551 *K*.

Die Bildung des Oxychlorids aus Kohlenoxyd und Chlor findet unter Wärmeentwicklung statt

$$CO + 2\,Cl = CO\,Cl^2 + 261\,K.$$

f. Kohlenstofftetrachlorid.

Die Bildungswärme dieser Verbindung ist von Thomsen[1]) durch Verbrennen des mit Wasserstoff gemischten Dampfes im Sauerstoff bestimmt worden. Die Einzelheiten dieses verwickelten Verfahrens werden im sechsten Kapitel beschrieben werden; der Kohlenstoff geht in Kohlensäure, das Chlor in Chlorwasserstoff über; ein kleiner Teil bleibt unverbunden und wird besonders bestimmt. Thomsen fand

$$C\,Cl^4 + 2\,O + 4\,H = C\,O^2 + 4\,H\,Cl + 2276\,K.$$

Die einzelnen Werte betrugen 2278, 2271, 2279, 2277 *K*. Daraus folgt

$$\mathrm{C} + 4\,Cl = C\,Cl^4 + 210\,K.$$

Es ist bemerkenswert, dass diese Bildungswärme von der des Methans sehr wenig abweicht.

g. Carbonylsulfid.

Berthelot[2]) löste das Gas in Kalilauge und erhielt

$$CO\,S + 4\,\mathrm{KOH\,Aq} = \mathrm{K^2\,CO^3\,Aq} + \mathrm{K^2\,S\,Aq} + 481\,K.$$

Hieraus ergiebt sich die Bildungswärme 239 *K*, wenn man für die Lösung von gasförmigem Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff in Kali dieselben Zahlen wie für Natron, 261 *K* und 126 *K* annimmt.

Thomsen[3]) verbrannte reines Carbonylsulfid mit überschüssigem Sauerstoff. Die Verbrennungsprodukte, Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelsäure wurden gesammelt und gewogen. Nach Anbringung der Korrektionen gilt

$$CO\,S + 3\,O = CO^2 + SO^2 + 1310\,K,$$

woraus die Bildungswärme folgt

$$\mathrm{C} + O + \mathrm{S} = COS + 370\,K.$$

Die Zahl ist sehr erheblich verschieden von der, welche Berthelot gefunden hat.

---

1) Th. U. II, 339.

2) A. ch. ph. (5) 17, 129. 1879.

3) Th. U. II, 381.

h. Schwefelkohlenstoff.

1. Regnault und Wiedemann bestimmten die spezifische Wärme des dampfförmigen Schwefelkohlenstoffs. Dieselbe beträgt nach Regnault 0·1569, nach Wiedemann 0·1315 + 0·01926 t; die Molekularwärme beträgt also 0·1193, resp. 0·0999 + 0·001464 t *K* für jeden Grad. Im flüssigen Zustande ist die Molekularwärme 0·1787 + 0·001239 t *K*. Die Dampfwärme beim Siedepunkt ist von Andrews 65·9 *K* gefunden worden, von Regnault 64 *K*. Für die totale Dampfwärme, von 0^0 gerechnet, giebt Regnault die Formel $68{\cdot}4 + 0{\cdot}111\,t - 0{\cdot}0003133\,t^2$ *K*.

2. Favre und Silbermann[1]) haben zuerst die Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffs gemessen und die bemerkenswerte Thatsache festgestellt, dass dieselbe grösser ist, als die Summe der Verbrennungswärmen der Bestandtteile; sie fanden 2585 *K*.

Die Versuche sind von Thomsen[2]) wiederholt worden, wobei auf das gebildete Schwefeltrioxyd Rücksicht genommen wurde; sie ergaben

$$CS^2 + 6\,O = CO^2 + 2\,SO^2 + 2651\,K.$$

Die Zahl gilt für dampfförmigen Schwefelkohlenstoff; für flüssigen wird sie 2587 *K* sein, fast identisch mit der vorigen Zahl.

Endlich hat Berthelot in seiner calorimetrischen Bombe 2533 *K* (reduziert auf konstanten Druck) für gasförmigen Schwefelkohlenstoff erhalten.

Aus Thomsens Zahl folgt

$$\mathbf{C} + 2\,\mathbf{S} = CS^2 - 260\,K$$

für dampfförmigen Schwefelkohlenstoff; für flüssigen ist die Bildungswärme — 196 *K*.

§ 16. Silicium und seine Verbindungen.

a. Silicium.

Die Verhältnisse der spezifischen Wärme dieses Elements sind bereits (I, 761) ausführlich besprochen worden. Die Atomwärme nimmt von 0·038 *K* bis 0·056 *K* zu, wenn die Temperatur von — 40^0 auf + 232^0 steigt.

Durch Auflösung in einem Gemenge von Salpetersäure und Flusssäure fanden Troost und Hautefeuille,[3]) dass amorphes Silicum mehr Energie enthält, als krystallisiertes, und zwar beträgt der Unterschied für Si = 28, 91 *K*. Der Wert ist viel grösser, als der entsprechende

---

[1]) A. ch. ph. (3) 34, 449. 1852.

[2]) Th. U. II, 375.

[3]) A. ch. ph. (5) 9, 76. 1876.

beim Kohlenstoff; er ist nicht unzweifelhaft, da die Autoren mit dem Favreschen Quecksilbercalorimeter gearbeitet haben.

b. Siliciumwasserstoff.

Ogier[1]) bestimmte die Bildungswärme dieses Gases durch unmittelbare Verbrennung im Calorimeter; im Mittel ergab sich

$$Si\,H^4 + 4\,O = Si\,O^2 + 2H^2O + 3243\,K.$$

Zur Berechnung ist neben der Bildungswärme des Wassers die der Kieselsäure erforderlich, welche nicht genau bekannt ist. Troost und Hautefeuille[2]) haben im Quecksilbercalorimeter amorphes Silicium mit Chlor verbunden und das Chlorid in Wasser geleitet. Sie geben für die Reaktion

$$Si + 4\,Cl + Aq = Si\,O^2\,Aq + 4\,H\,Cl\,Aq + 1984\,K,$$

woraus $Si + 2\,O + Aq = Si\,O^2\,Aq + 1779\,K$

als Bildungswärme der Kieselsäure folgt.

Die Zahl ist indessen aus gleich zu erwähnenden Gründen sehr unsicher. Für Quarz berechnen die Autoren, ohne irgend einen Zahlenwert ihrer Versuche anzugeben, 2192 *K* als Bildungswärme.

c. Chlorsilicium, $Si\,Cl^4$.

1. Die spezifische Wärme des flüssigen Chlorsiliciums ist von Regnault und von Ogier,[3]) die des dampfförmigen von Regnault gemessen worden; die erstere ist 0·190, resp. 0·200, die zweite 0·1322 gefunden worden; die Atomwärmen sind daher 0·327, resp. 0·339 und 0·225 *K*. Die latente Dampfwärme beträgt nach Ogier (l. c.) 63 *K*.

2. Die Zerlegung des Chlorsiliciums mit Wasser giebt nach Berthelot[4])

$$Si\,Cl^4 + Aq = Si\,O^4\,H^4 + 4\,H\,Cl\,Aq + 690\,K.$$

Da nun $4\,H\,Cl + Aq = 4\,H\,Cl\,Aq + 693\,K$

so folgt $Si\,Cl^4 + 4\,H^2O = Si\,O^4\,H^4 + 4\,H\,Cl - 3\,K.$

Die Zersetzungswärme des Chlorsiliciums ist fast genau gleich der Absorptionswärme des entstandenen Chlorwasserstoffs.

Troost und Hautefeuille haben gleichfalls die Zersetzung des Chlorsiliciums mit Wasser gemessen und 408 *K* erhalten. Der Unterschied gegen die Zahl von Berthelot ist enorm und muss wohl auf die Un-

---

[1]) A. ch. ph. (5) 20, 27. 1880.

[2]) C. r. 70, 185. 1870; auch A. ch. ph. (5) 9, 74. 1876.

[3]) A. ch. ph. (5) 20. 50. 1880.

[4]) C. r. 86, 923.

zuverlässigkeit des Quecksilbercalorimeters zurückgeführt werden. Ich unterlasse daher auch weitere Berechnungen.

d. Fluorsilicium und Siliciumfluorwasserstoffsäure.

Beim Einleiten von Fluorsilicium in Wasser beobachtete Hammerl[1]) 223 *K* für $Si\,Fl^4$; es ist also

$$3\,Si\,Fl^4 + Aq = 2\,H^2\,Si\,Fl^6\,Aq + Si\,(OH)^4 + 670\,K.$$

Truchot[2]) fand die gleiche Zahl für dieselbe Reaktion. Beim Einleiten von Fluorsilicium in verdünnte Flusssäure erhielt er

$$Si\,Fl^4 + 2\,H\,Fl\,Aq = H^2\,Si\,Fl^6\,Aq + 339\,K$$

und bei der Wechselwirkung zwischen Fluorsilicium und den Alkalifluoriden

$$Si\,Fl^4 + 2\,K\,Fl\,Aq = K^2\,Si\,Fl^6 + Aq + 456\,K$$
$$Si\,Fl^4 + 2\,Na\,Fl\,Aq = Na^2\,Si\,Fl^6 + Aq + 366\,K$$
$$Si\,Fl^4 + 2\,Li\,Fl + Aq = Li^2\,Si\,Fl^6\,Aq + 270\,K.$$

Die Berechnung dieser Ergebnisse mag unterbleiben, bis eine sichere Grundlage für die Bildungswärme der Siliciumverbindungen vorhanden ist.

Über die Bildung von gelöster Kieselflusssäure aus Kieselsäure und Flusssäure hat Thomsen[3]) eine Reihe von Versuchen angestellt, wobei eine Lösung von Kieselsäure zur Verwendung kam, die durch genaue Neutralisation einer Lösung von kieselsaurem Kali mit Salzsäure erhalten war. Auf ein Atom Kieselsäure gaben n Atome Flusssäure folgende Wärmemengen

n	2
2·46	136·4 = n × 55·5
4·92	280·1 = n × 56·9
6·00	330·1 = n × 55·1
7·38	427·7 = n × 58·0
8·00	451·1 = n × 56·4
9·84	491·4 = n × 49·9
10·00	514·1 = n × 51·4
12·00	491·0 = n × 40·9

Die Wärmeentwicklung schreitet proportional n fort, bis n = 8·00; bis n = 10·00 folgt dann noch eine schwächere Wärmeentwicklung, darüber hinaus eine Wärmeabsorption. Das Resultat ist schwierig zu interpretieren.

[1]) C. r. 90, 312. 1880.

[2]) C. r. 98, 821 u. 1330. 1883.

[3]) Th. U. II, 420.

e. Schwefelsilicium.

Eine durch Glühen von Kieselsäure im Schwefelkohlenstoffdampfe erhaltene Substanz gab, mit etwas Wasser zersetzt, nach Versuchen von Sabatier[1]) 388 *K*. Die Verwertung dieser Beobachtung zur Berechnung der Bildungswärme müsste sich auf die sehr unsicher bestimmte Bildungswärme der Kieselsäure stützen, weshalb ich sie unterlasse.

Viertes Kapitel. Die Salzbildung in wässeriger Lösung.

1. **Die Thermoneutralität.** Unter den Verbindungen der anorganischen Chemie nehmen die Salze eine so hervorragende Stellung ein, dass die gesonderte Betrachtung ihres Bildungsvorganges auch vom thermochemischen Standpunkte aus gerechtfertigt erscheint. Dazu kommt, dass sich an denselben wichtige Fragen und Antworten geknüpft haben, welche für die Entwicklung der Thermochemie selbst von Bedeutung geworden sind.

Es ist oben erwähnt worden, dass bereits der Begründer der Thermochemie, Hess, über die Wärmeentwicklung bei der Bildung äquivalenter Salzmengen seinen Satz von der Thermoneutralität aufgestellt hatte, indem er aus dem Ausbleiben merklicher Wärmewirkungen bei der Vermischung von Neutralsalzlösungen den vollkommen begründeten Schluss zog, dass der Wärmeverbrauch bei der Zersetzung irgend welcher Salze gerade compensiert wird durch die Wärmeentwicklnng bei der Bildung der entsprechenden Salze mit vertauschten Säuren und Basen. Die Schlussweise entspricht ganz der von J. B. Richter bei der Aufstellung seines Gesetzes der „spezifischen Neutralitätszahlen" in Bezug auf die Gewichtsverhältnisse der Bestandteile der Salze benutzten (I, 11) und ist von Hess, der sich um die Würdigung von Richters Arbeiten besondere Verdienste erworben hat, in bewusster Anlehnung an Richters Satz aufgestellt worden.

Hess suchte, wie oben erwähnt, die Ursache der Thermoneutralität darin, dass die Wärmeentwicklung bei der Salzbildung nur von der Natur der Säure, nicht von der der Basis abhänge. Es ist gleichfalls schon mitgeteilt, dass Andrews gerade die entgegengesetzte Behauptung, dass nämlich die Basis die Wärmeentwicklung bestimme, aufstellte, und dass die richtige Lösung des Problems von Favre und Silbermann in

---

[1]) A. ch. ph. (5) 22, 91. 1881.

dem Statthaben konstanter Unterschiede der Neutralisationswärmen derselben Basen und beliebiger Säuren, sowie derselben Säuren und beliebiger Basen gefunden wurde.

Der Satz von der Thermoneutralität hat sich in der Folge nicht als streng erwiesen; es giebt zahlreiche Ausnahmen von demselben. Trotzdem haftet an ihm ein ganz besonderes Interesse, da die Abweichungen jedes Mal auf das Vorhandensein besonderer Umstände hinweisen und somit wichtige Anhaltspunkte für die Feststellung der Natur gelöster Salze liefern. Abweichungen von der Thermoneutralität sind stets mit Abweichungen vom normalen Verhalten der Salze verknüpft und finden durch letztere ihre Erklärung.

Auch insofern ist der Satz von der Thermoneutralität bedeutungsvoll, als er in der Thermochemie der anorganischen Verbindungen die einzige Verallgemeinerung ist, welche über die blossen Konsequenzen der mechanischen Wärmetheorie hinausgeht. Ausser ihm, und den gleichfalls von Hess vermuteten, später aber nur in geringem Umfange erwiesenen multiplen Werten zusammengehöriger Reaktionswärmen ist thatsächlich kein Gesetz und keine Regel vorhanden, welche irgend allgemeineren Charakter trüge. Somit hat auch auf diesem Gebiete die Thermochemie durch Hess ihre Form empfangen.

2. **Charakteristik der Neutralisationswärmen.** Zwar sind von Andrews und seinen Nachfolgern zahlreiche Messungen ausgeführt worden, aber erst in den Händen Thomsens wurde die Bestimmung der Neutralisationswärme ein Hilfsmittel, um über die Natur und das Verhalten der wässerigen Säuren genaueres zu erfahren, als bis dahin möglich gewesen war. Fundamental war in dieser Beziehung die Beobachtung, dass die mehrbasischen Säuren im Gegensatz zu den einbasischen durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, auf ihre Neutralsalze eine merkliche Wirkung auszuüben. Denken wir uns in einem rechtwinkligen Koordinatensysteme die Säuremengen, welche zu einer gegebenen Menge Basis gesetzt werden, als Abscissen, die entsprechenden Wärmeentwicklungen als Ordinaten aufgetragen, so sind die einbasischen Säuren durch Kurven von der Gestalt Figur 1 charakterisiert, indem die Wärmeentwicklung proportional der Säuremenge ansteigt bis diese der Basis äquivalent ist. Über diesen

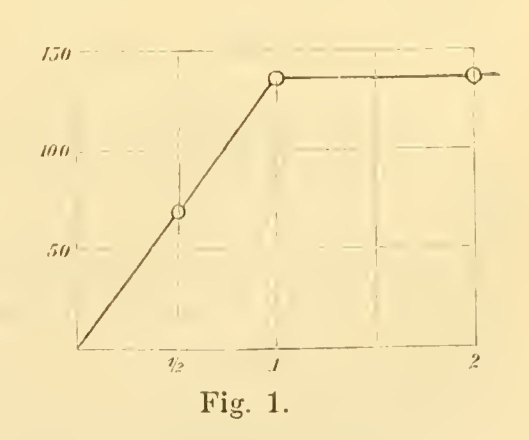


Fig. 1.

Punkt hinaus findet gar keine Wärmeentwicklung mehr statt, die Kurve verläuft also parallel der Abscissenaxe. Anders ist es bei mehrbasischen Säuren. Diese zeigen Kurven von der Gestalt Fig. 2 und Fig. 3, d. h. die Wärmeentwicklung ist keineswegs zu Ende, wenn äquivalente Mengen von Säure und Basis auf einander gewirkt haben, sondern sie setzt sich darüber hinaus noch in positiver oder negativer Weise fort. Die Ursache davon ist, dass beide in verschiedenen Verhältnissen Verbindungen bilden können, welche sich unter Energieänderung in einander umwandeln; dass dies aber geschieht, ist eben eine Eigenschaft und ein Kennzeichen der mehrbasischen Säuren.

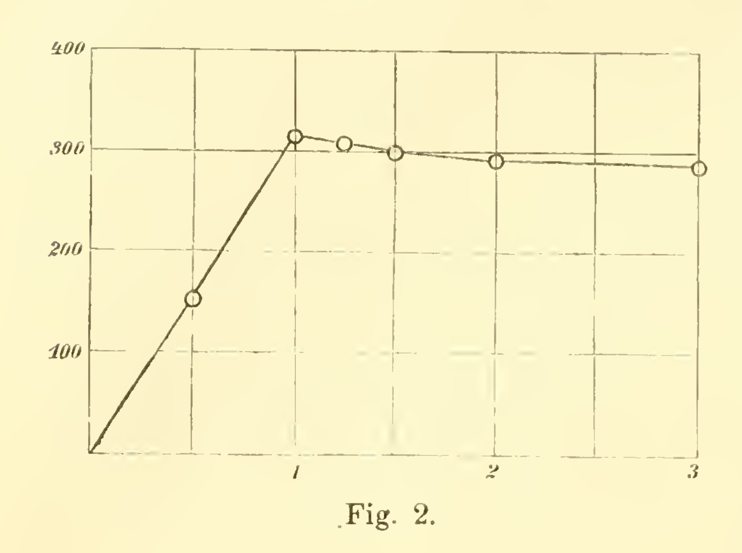


Fig. 2.

Ein wesentlicher Umstand, welchem Thomsen eine grosse Einheitlichkeit und Übersichtlichkeit seiner Versuchsergebnisse verdankt, ist die von ihm durchgeführte Verwendung sehr verdünnter Lösungen.[1]) Er vergleicht den Zustand der Stoffe in solchen mit dem gasförmigen Zustande, und in der That zeigt sich die Analogie insofern, als die Eigenschaften und das Verhalten derselben einfacher sich gestalten, als unter anderen Verhältnissen.

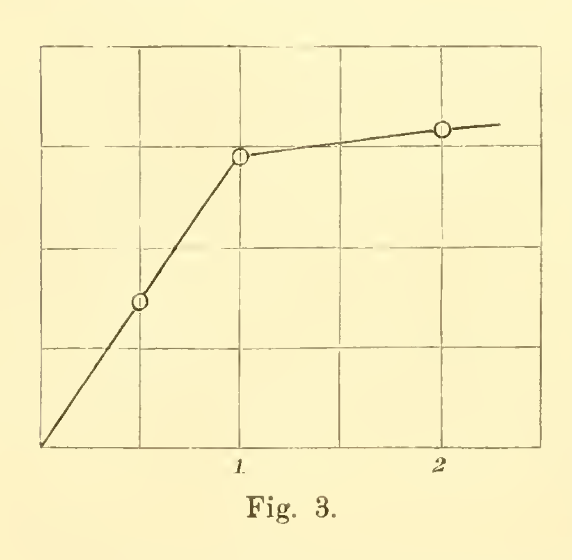


Fig. 3.

Die nachfolgende Darstellung folgt wesentlich den Forschungen Thomsens.[2]) In der Folge haben einzelne Punkte derselben durch Berthelot Erweiterungen erfahren, die an passender Stelle Berücksichtigung finden werden.

3. **Chlor- Brom- und Jodwasserstoffsäure.** Die einfachsten Verhältnisse in Bezug auf Neutralisation zeigen die drei Wasserstoffverbindungen der Halogene. Sie geben sämtlich bei steigendem Zusatz zu

[1]) Dieselbe ist zuerst von Andrews vorgeschlagen und benutzt worden.

[2]) Zusammengestellt in dessen Thermochemischen Untersuchungen, 1. Bd. Leipzig, 1882.

einer gegebenen Menge Basislösung — Thomsen verwendete vorherrschend Natron — eine proportionale Wärmeentwicklung bis die Basis neutralisiert ist, und sodann keine messbare Wirkung mehr. So gaben die Lösungen $NaOH + 100 H^2O$ und $HCl + 100 H^2O$ eine Wärmeentwicklung von 137·4 *K*. Als die entstandene Chlornatriumlösung mit einem Überschuss von Salzsäure vermischt wurde, betrug das Resultat — 0·6 *K*, bei einem Überschuss von Natron + 0·1 *K*, Grössen, die innerhalb der Versuchsfehler bleiben, oder doch dieselben kaum überschreiten. Ebenso verhalten sich die beiden anderen Säuren.

Die Neutralisationswärmen der drei Säuren sind sehr nahe gleich; sie betragen gegen Natron

Chlorwasserstoff	137·4 *K*
Bromwasserstoff	137·5 „
Jodwasserstoff	136·8 „

Der Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme ist negativ, sie nimmt bei steigender Temperatur ab. Das Resultat folgt zunächst aus Thomsens Bestimmungen der spezifischen Wärmen der entsprechenden Lösungen, denn es ist

die Molekularwärme von	$HCl + 100 H^2O$	gleich	1781 cal.
„ „ „	$NaOH + 100 H^2O$		1770 „
		Summe	3551 „
„ „ „	$NaCl + 201 H^2O$	gleich	3596 „
		Unterschied	45 „

Da die Molekularwärme der Salzlösung 0·45 *K* pro Grad mehr beträgt, als die der Komponenten, so nimmt die Neutralisationswärme um ebensoviel ab.

Thomsen hat dies Ergebnis einer unmittelbaren Prüfung unterzogen[1]) und bei 10°·14 die Neutralisationswärme 142·5 *K*, bei 24°·60 dagegen 136·3 erhalten. Der Unterschied beträgt 6·2 *K* auf 14°·46, also 0·43 *K* pro Grad, was sehr gut mit der Berechnung 0·45 *K* übereinstimmt.

Für die beiden anderen Säuren sind derartige Messungen nicht vorhanden, doch ist es wahrscheinlich, dass sie sich ähnlich verhalten werden.

4. Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodsäure. Die genannten vier, der Formel HRO^3 entsprechenden Säuren haben unter sich und mit den Halogenwasserstoffsäuren in ihrem thermischen Verhalten die

[1]) Th. U. I, 63.

grösste Ähnlichkeit. Sie zeigen die Eigenschaften der einbasischen Säuren in unverkennbarer Weise und stehen sowohl einander wie jenen auch in Bezug auf die Grösse der Neutralisationswärme sehr nahe. Letztere beträgt für Natron und

Salpetersäure	136·8 *K*
Chlorsäure	137·6 „
Bromsäure	137·8 „
Jodsäure	138·1 „

In keinem Falle giebt das Neutralsalz mit einem Überschuss freier Säure oder Basis eine Wärmetönung von Belang; meist macht sich indessen im ersten Falle eine eben merkliche Wärmeabsorption geltend.

Metaphosphorsäure. Obwohl Stickstoff und Phosphor sich vielfach ähnlich sind, zeigen die entsprechend zusammengesetzten Säuren, Salpeter- und Metaphosphorsäure doch erhebliche Verschiedenheiten in ihrem thermischen Verhalten. Die Untersuchung der zweiten bot grosse Schwierigkeiten, da ihre wässerigen Lösungen sich nicht aufbewahren lassen, sondern in einer steten Umwandlung in Orthophosphorsäure begriffen sind.[1]) Doch hat sich mit Sicherheit herausgestellt, dass die Neutralisationswärme grösser ist, als die der Salpetersäure; sie beträgt für Natron 144 *K*. Ob die bei weiterem Zusatz von Natron beobachtete Wärmeentwicklung von noch etwa 20 *K* auf Rechnung eines unvermeidlichen Gehaltes an Orthosäure zu schreiben ist, muss dahingestellt bleiben.

Überchlorsäure. Im Gegensatz zu der später zu besprechenden Überjodsäure ist die Überchlorsäure eine scharf charakterisierte einbasische Säure, deren Neutralsalze weder mit einem Überschuss von Säure noch Basis reagieren. Die Neutralisationswärme ist aber deutlich grösser, als die der meisten einbasischen Säuren; sie beträgt für Natron 141 *K*.

3. **Unterchlorige Säure.** Die aus dem allgemeinen chemischen Verhalten des Stoffes hervorgehende merkwürdige Thatsache, dass die unterchlorige Säure H O Cl, trotzdem sie neben den Elementen der Salzsäure noch ein negatives Sauerstoffatom enthält, dennoch eine sehr schwache Säure ist, welche die starken Basen nicht zu neutralisieren vermag, zeigt sich auch in ihrem thermischen Verhalten. Zwar charakterisiert sie sich noch als einbasische Säure, indem sie mit überschüssigem Natron nicht mehr Wärme entwickelt, als mit einer äquivalenten

[1]) Pogg. 140. 101. 1870.

Menge, doch ist die Wärmetönung bis dahin nicht genau proportional der Natronmenge. Die erste Hälfte entwickelt 50·5 *K*, die zweite 47·9 *K* (49·2 *K* nach einer anderen Messung), die gesamte Neutralisationswärme beträgt nur 98·4 *K*. Die Zahl ist viel kleiner, als die anderer Säuren, und es sprechen gewichtige Gründe dafür, dass sie gar nicht die wahre Neutralisationswärme der unterchlorigen Säure darstellt, sondern nur einen Teil derselben, welche der Menge des unterchlorigsauren Natrons entspricht, die unter den obwaltenden Verhältnissen in verdünnter wässeriger Lösung zu existieren vermag.

6. **Cyanwasserstoffsäure.** Noch weit schwächer erweist sich die Cyanwasserstoffsäure bei übrigens ähnlichem Verhalten. Die Neutralisationswärme nimmt annähernd (aber nicht genau) proportional der Natronmenge zu, bis diese ein Äquivalent beträgt, und ändert sich dann nicht weiter. Die Grösse derselben aber beträgt nur etwa ein Fünftel der gewöhnlichen Zahl, 13·7 *K* für ein halbes und 27·7 *K* für ein ganzes Äquivalent. Auch hier ist anzunehmen, dass in der Lösung nur ein kleiner Teil, vermutlich ungefähr ein Fünftel von wirklichem Cyannatrium existiert; die übrigen vier Fünftel Cyanwasserstoff und Natron werden durch das vorhandene Wasser an der Möglichkeit, sich zu verbinden, gehindert. Die genaue Erörterung dieser Verhältnisse gehört in den zweiten Teil.

7. **Unterphosphorige Säure.** Bekanntlich hat Wurtz aus seinen Untersuchungen über die Verbindungen der unterphosphorigen Säure den Schluss gezogen, dass von den drei Wasserstoffatomen derselben nur eines als Säurewasserstoff wirke, während die beiden anderen nicht durch Metalle ersetzbar sind. Die thermochemische Untersuchung bestätigt diesen Schluss. Folgende Wärmetönungen wurden beim Neutralisieren mit Natron gemessen:

$\frac{1}{2}$ Äq.	Natron	gab	76·9 *K*
1 „	„	„	151·6 „
2 „	„	„	152·7 „

Ein Überschuss von Natron bringt also nur eine sehr unbedeutende Wirkung hervor.

8. **Die Fettsäuren.** Von Thomsen sind die drei ersten Glieder der Fettsäurereihe untersucht worden; mit einigen weiteren hat Berthelot experimentiert. Die Neutralisationswärmen erweisen sich sehr nahe gleich; Thomsen fand für Ameisen-, Essig- und Propionsäure 134·5, 134·0 und 134·8 *K*, Berthelot,[1]) dessen Bestimmungen mit denen

[1]) A. ch. ph. (5) 6, 325. 1875

von Thomsen nicht ganz vergleichbar sind, erhielt folgende Neutralisationswärmen

	Natron	Ammoniak	$^1/_2$ Baryt
Ameisensäure	134	119	134
Essigsäure	133	119	134
Propionsäure	—	—	134
Buttersäure	137	—	—
Valeriansäure	140	127	—

Die höheren Fettsäuren geben merklich grössere Werte, als die niederen.

Ausgeprägt mehrbasischen Charakter zeigt, wie zu erwarten ist, keine von ihnen. Zwar sind im festen Zustande saure Salze bekannt; dieselben existieren aber nicht in wässeriger Lösung, da in solcher sich keine merkliche Wärmewirkung zwischen dem Neutralsalz und der freien Säure nachweisen lässt.

Dagegen werden bereits die Salze der Butter- und Valeriansäure merklich vom Wasser zersetzt, eine Eigenschaft, welche bei den eigentlichen Fettsäuren sehr ausgeprägt ist. Es verrät sich das in den starken Verdünnungswärmen des butter- und valeriansauren Natrons gegenüber dem essigsauren; während das letztere 0·3 *K* zeigt, geben die erstgenannten 3 bis 3·5 *K*.

9. **Die Chloressigsäuren.** Eine eigentümliche Unregelmässigkeit der Neutralisationswärme zeigt sich bei den durch Vertretung der Methylwasserstoffe durch Chlor aus der Essigsäure entstehenden Säuren. Es ist gefunden worden

	Thomsen
Essigsäure	134·0
Monochloressigsäure	142·8
Dichloressigsäure	148·3
Trichloressigsäure	139·2

Die gechlorten Essigsäuren geben also alle mit Natron eine stärkere Wärmeentwicklung, als ihre Muttersubstanz, aber in unregelmässiger Reihenfolge; die Dichloressigsäure giebt die grösste, die Trichloressigsäure die kleinste von den dreien. Die Vermutung Thomsens, dass diese Eigentümlichkeit in einem ungleichen Bau der Molekeln der drei Säuren begründet ist, dürfte sich schwerlich rechtfertigen lassen, zumal man über die Ursachen der grösseren oder geringeren Neutralisationswärmen nichts sicheres weiss.

10. **Fluorwasserstoff.** Den erheblichen Unterschieden chemischer Art, welche die Fluorwasserstoffsäure gegenüber den analog zusammengesetzten Wasserstoffverbindungen der anderen Halogene zeigt, entsprechen ebenso grosse Unterschiede in ihrem thermischen Verhalten.

Obwohl sie nach der gegenwärtig geltenden Theorie nur einbasisch sein könnte, zeigt sie den Gattungscharakter der mehrbasischen Säuren in unzweideutiger Weise ausgeprägt; sie mag daher passend den Übergang zu den letzteren vermitteln.

Die Neutralisationswärme mit Natron ist auffallend gross, die grösste, welche überhaupt beobachtet worden ist. Ein Überschuss der Säure wirkt ferner unter deutlicher Wärmeabsorption auf das Neutralsalz, der Bildung des in fester Form bekannten sauren Salzes entsprechend. Thomsen [1]) fand

$$\mathrm{H\,Fl\,Aq} + \mathrm{NaOH\,Aq} = \mathrm{NaFl\,Aq} + 162{\cdot}7\,K$$
$$\mathrm{NaFl\,Aq} + \mathrm{H\,Fl\,Aq} = \mathrm{NaFl.H\,Fl.Aq} - 2{\cdot}9\,K.$$

Neuerdings sind die Verhältnisse der Flusssäure von Guntz [2]) wieder untersucht worden, wodurch Thomsens Resultate eine Bestätigung und Verallgemeinerung erfuhren.

11. **Zweibasische Säuren.** Während die Fluorwasserstoffsäure eine nach der Molekulartheorie einbasische Säure ist, welche das Verhalten der zweibasischen zeigt, finden sich unter den zwei Atome vertretbaren Wasserstoffs enthaltenden Säuren wiederum mehrere, denen die Fähigkeit zur Bildung saurer Salze abgeht, und die sich daher thermisch ganz wie einbasische verhalten. Unter den von Thomsen untersuchten sind zunächst Platinchlorwasserstoff- und Kieselflusssäure zu nennen. Erstere bleibt, wie bekannt, beim Eindampfen einer salzsauren Platinchloridlösung in Krystallen H^2PtCl^6 zurück und bildet mit zwei Atomen einwertiger Metalle die wohlcharakterisierten Chloroplatinate; saure Verbindungen sind nicht bekannt. Auch thermisch schliesst sie sich den einbasischen Säuren ganz an; ihre Neutralisationswärme mit Natron beträgt für die Molekel 272·2 K, also 136·1 K für das Äquivalent, während die Halogenwasserstoffsäuren 137·4, 137·5 und 136·8 K geben. Man könnte diese Thatsache so auffassen, dass Salzsäure und Platinchlorid in der Lösung der Chlorwasserstoffsäure unverbunden neben einander existieren, und nur die Neutralisationswärme der ersteren dabei beobachtet wird. Doch spricht dagegen, dass ein Überschuss von Natron keine weitere Wirkung, weder einen Niederschlag von Platinoxyd, noch eine Wärmetönung hervorbringt, was mit anderen Chloriden von Schwermetallen ausnahmslos stattfindet.

Ähnliche, wenn auch etwas verwickeltere Verhältnisse zeigt die Kieselflusssäure H^2SiFl^6. Bringt man mit einer Molekel oder zwei

[1]) Th. U. I, 157.

[2]) A. ch. ph. (6) 3, 5. 1884.

Äquivalenten zunehmende Mengen Natron zusammen, so ist die Wärmetönung proportional der Natronmenge, bis zwei Äquivalente des letzteren verbraucht sind. Dies Verhalten entspricht dem der einbasischen Säuren und die entsprechende Wärmetönung, 132·6 *K* und 266·2 *K* = 2 × 133·1 *K*, schliesst sich nahe den dort beobachteten Werten an. Dagegen bringt eine weitere Vermehrung der Natronmenge eine deutliche Wirkung hervor. Dieselbe rührt indessen nicht von der Bildung basischer Salze, sondern von der Zerlegung der Kieselflusssäure in Kieselsäure und Flusssäure her und setzt sich aus der Wärmeabsorption bei der Trennung der Komponenten und der Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der neuentstandenen Säuren zusammen. Die Zahlen sind, berechnet auf $H^2 Si Fl^6$

für 1 Äq.	Natron	132·6	*K*
„ 2 „	„	266·2	„
„ 3 „	„	350·6	„
„ 6 „	„	614·4	„
„ 12 „	„	766·2	„

Den beiden ersten Reaktionen entspricht die Bildung von einer halben, resp. ganzen Molekel kieselflusssauren Natrons; bei weiterem Natronzusatz wird dieses zerlegt, so dass bei 6 Äq. die Reaktion

$$H^2 Si Fl^6 + 6 NaOH = 6 NaFl + Si(OH)^4 + H^2 O$$

stattfindet und bei fortgesetztem Natronzusatz auch die Kieselsäure sich mit Natron verbindet.

Dass der Vorgang in der That so verläuft, sieht man, wenn man der Flüssigkeit Lakmus zusetzt. Die rote Farbe steht, bis zwei Äq. Natron zugesetzt sind und schlägt bei einem Überschuss des letzteren in blau über. Doch nach wenigen Augenblicken färbt sich die Flüssigkeit wieder rot, weil Fluornatrium und freie Flusssäure entsteht, und bei weiterem Natronzusatz erneut sich dieser Vorgang, bis 6 Äq. Natron verbraucht sind. Alsdann bleibt die blaue Farbe stehen, denn die freie Kieselsäure reagiert nicht auf Lakmus.

Diesen beiden Säuren scheint sich die ebenfalls gewöhnlich zweibasisch formulierte Unterschwefelsäure, $H^2 S^2 O^6$, anzuschliessen. Thomsen hat nur ihre Neutralisationswärme gemessen und sie 270·7 *K* = 2 × 135·4 *K*, also nahe der der meisten einbasischen Säuren gefunden. Ob eine Einwirkung der freien Säure auf das Neutralsalz sich thermisch nachweisen lässt, ist nicht untersucht worden, ist aber nicht wahrscheinlich, da keine sauren Salze der Unterschwefelsäure bekannt sind.

12. **Schwefelsäure.** Die charakteristischen Typen der mehrbasischen Säuren finden sich unter den Sauerstoffverbindungen des

Schwefels und Selens. Am eingehendsten ist die Schwefelsäure untersucht worden.

Setzt man zu zwei Äq. Natron wachsende Mengen Schwefelsäure, so steigt die Wärmeentwicklung proportional an, bis das neutrale Salz gebildet ist. Bei weiterem Zusatz von Säure wirkt diese auf das Salz aber unter Wärmeabsorption ein, und zwar findet, soviel Säure man auch zusetzen mag, immer wieder eine solche statt, bis ein weiterer Nachweis der Wirkung durch die Fehlergrenzen der Methode unmöglich wird. Es scheint also, dass unter diesen Umständen nicht nur die Verbindung $NaHSO^4$, welche in fester Form bekannt ist, entsteht, sondern dass neutrales Sulfat und Schwefelsäure sich in allen Verhältnissen verbinden können.

Die Erklärung liegt in der bereits 1851 von H. Rose[1]) gemachten Beobachtung, dass die sauren Alkalisulfate durch Wasser progressiv in neutrales Sulfat und freie Schwefelsäure zerlegt werden. In verdünnter wässeriger Lösung findet die Reaktion $Na^2SO^4 + H^2SO^4 = 2\,NaHSO^4$ nur zum Teil statt, ein anderer Teil der Komponenten bleibt unverbunden, indem sich in später genauer zu besprechender Weise ein „chemisches Gleichgewicht" herstellt. Vermehrt man die Menge der Schwefelsäure, so geht eine wachsende Menge des neutralen Sulfates in saures über, doch niemals alles; dem entspricht, dass dabei immer noch Wärmeabsorption stattfindet.

Es ist bemerkenswert, dass hier ein chemischer Vorgang stattfindet, bei welchem Energie nicht entbunden, sondern verbraucht wird. Es giebt solcher im Ganzen nicht viele. Bei dem vorliegenden wird angenommen, dass die Trennung der Schwefelsäure vom Wasser mehr Energie beansprucht, als durch ihre Verbindung mit neutralem Sulfat frei wird. Die Erklärung ist wahrscheinlich richtig; von Bedeutung dabei ist, dass beim Konflikt der chemischen Verwandtschaftskräfte die eintretende Reaktion nicht durch den Sinn der Energieänderung bestimmt wird, sondern durch andere Ursachen, deren Besprechung in den zweiten Teil dieses Bandes gehört.

Thomsen hat die Wärmetönung sowohl bei der Neutralisation wie bei der Übersättigung verschiedener Basen mit Schwefelsäure bestimmt; die ausführlichsten Versuche sind mit Natron gemacht worden und ergaben zunächst für die Neutralisation:

$$2\,NaOH\,Aq + H^2SO^4\,Aq = Na^2SO^4\,Aq + 313{\cdot}8\,K.$$

---

[1]) Pogg. 82, 545. 1851.

Die Zahl $313 \cdot 8 = 2 \times 156 \cdot 9$ *K* übertrifft bedeutend die Werte der meisten einbasischen Säuren, bleibt aber unter dem der Flusssäure.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumsulfat ergab

			ber.
Na^2SO^4 und $\frac{1}{4}H^2SO^4$	giebt	$-$ 7·9 *K*	$-$ 7·9
„ „ $\frac{1}{2}$ „	„	$-$ 12·6 „	$-$ 12·7
„ „ 1 „	„	$-$ 18·7 „	$-$ 18·3
„ „ 2 „	„	$-$ 23·5 „	$-$ 23·6
„ „ 4 „	„	$-$ 26·8 „	$-$ 27·5

Die unter ber. verzeichneten Werte sind nach einer Interpolationsformel $Q = -\frac{n}{n + 0 \cdot 8} \cdot 33\,K$, welche Thomsen aufgestellt hat, berechnet; n bezeichnet dabei die Molekeln Schwefelsäure auf eine Molekel neutrales Sulfat. Für $n = \infty$ wird $Q = 33\,K$, welches also die Grenze wäre, bis zu der die Wärmeabsorption bei sehr grossen Schwefelsäuremengen geht.

Ganz ähnlich verhält sich die Schwefelsäure zu anderen Basen; die Neutralisationswärme ist immer höher, als die entsprechende der Salzsäure, und das Neutralsalz wirkt auf die freie Säure unter Wärmeabsorption ein. Bei gleichen Molekeln der beiden fand Thomsen für die letztere Reaktion mit

schwefels.	Kali	16·5 *K*	schwefels.	Eisenoxydul	9·0 *K*
„	Natron	18·3 „	„	Zinkoxyd	8·8 „
„	Ammoniak	14·1 „	„	Kobaltoxydul	8·3 „
„	Magnesia	10·8 „	„	Nickeloxydul	7·9 „
„	Manganoxydul	9·0 „	„	Kupferoxyd	6·8 „

Die erhaltenen Zahlen haben eine ziemlich komplizierte Bedeutung, da sowohl die Bildungswärme der sauren Sulfate, wie auch die Menge, in welcher sie bei Gegenwart der gleichen Wassermengen existieren können, verschieden sein kann. Gründe besonderer Art sprechen dafür, dass die zweite Ursache die gefundenen Zahlen vorherrschend bestimmt.

13. **Selensäure.** Die Untersuchung der Selensäure durch Thomsen ergab auch in thermischer Beziehung die vollständige Analogie derselben mit der Schwefelsäure. Die Neutralisationswärme mit Natron ist 303·9 *K* (Schwefelsäure 313·8 *K*), und bei der Einwirkung einer zweiten Molekel Selensäure auf das Neutralsalz findet ein Wärmeverbrauch, $-$ 8·6 *K*, statt. Wechselnde Mengen der ersteren sind nicht in Anwendung gebracht worden, doch werden sich vermutlich die bei der Schwefelsäure gefundenen Verhältnisse wiederholen.

14. **Oxalsäure, Bernsteinsäure und deren Oxyderivate.** Zweibasische Säuren, deren saure Salze sich unter Wärmeverbrauch in wässeriger Lösung bilden, giebt es ausser den beiden genannten nur wenige. Hier ist zunächst die Oxalsäure zu nennen, welche, in Mengen von ½, 1, 2 und 4 Mol. auf 2 Äq. Natron angewendet, folgende Wärmetönungen giebt

2 NaOH Aq	+ ½	$(COOH)^2$ Aq	142·5 *K*
„ „	+ 1	„ „	282·8 „
„ „	+ 2	„ „	276·9 „
„ „	+ 4	„ „	276·2 „

Das saure Salz bildet sich unter Verbrauch von 5·9, resp. 6·6 *K* und zwar hat ein Überschuss von Oxalsäure nur wenig Einfluss. Die für die unter gleichen Erscheinungen stattfindende Bildung der sauren Sulfate gegebene hypothetische Erklärung passt hier nicht, weil die feste Oxalsäure sich unter ziemlich bedeutender Wärmeabsorption (— 22·6 *K*) in Wasser löst, also bei ihrer Trennung von letzterem Wärme entwickelt wird.

Die der Oxalsäure homologe Bernsteinsäure, deren Säurecharakter nur wenig ausgeprägt ist, zeigt ein umgekehrtes Verhalten: ihr saures Salz bildet sich unter Wärmeentwicklung, denn die Reaktionswärme ist für

2 NaOH Aq	+ ½	$C^2H^4(COOH)^2$ Aq	121·9 *K*
„ „	+ 1	„ „	241·6 „
„ „	+ 2	„ „	248·0 „

Unter Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl entsteht aus der Bernsteinsäure Äpfel- und Weinsäure, welche zunehmend stärkere Säuren sind. Bei der Äpfelsäure ist die Wirkung zwischen dem Neutralsalz und der freien Säure von keiner merklichen Wärmetönung begleitet, bei der Weinsäure findet dagegen wieder eine Wärmeabsorption statt. Thomsen fand für ½, resp. ⅔ und 2 Mol. Säure auf zwei Äquivalente Natron

Äpfelsäure		Weinsäure	
½ Mol.	133·8	⅔ Mol.	172·3
1 „	261·7	1 „	253·1
2 „	260·7	2 „	248·8

Die Neutralisationswärmen zeigen eine ähnliche Unregelmässigkeit, wie bei den gechlorten Essigsäuren, indem die Weinsäure zwischen Bernstein- und Äpfelsäure steht, statt Äpfelsäure zwischen den beiden anderen.

15. **Chromsäure.** Alle anderen von Thomsen untersuchten zweibasischen Säuren bilden ihre sauren Salze unter Wärmeentwicklung. Zunächst sei die der Schwefel- und Selensäure in manchen Stücken analoge Chromsäure erwähnt. Sie giebt, in wechselnder Menge zu 2 Aq. Natron gesetzt

½ Mol.	125·8 *K*
1 „	247·2 „
2 „	262·7 „

Der Übergang des gelben Chromats in das rote Bichromat entwickelt also 15·5 *K*. Es ist wahrscheinlich, dass ein weiterer Zusatz von Säure keine Wirkung mehr hervorbringen wird, da im Gegensatz zu den sauren Sulfaten die Dichromate durch Wasser nicht zersetzt zu werden scheinen; ein Versuch ist leider nicht gemacht worden, obwohl er von Interesse wäre.

16. **Schweflige, selenige und phosphorige Säure.** Diese Säuren zeigen ein unter sich und mit der Chromsäure ähnliches Verhalten, indem ihre sauren Salze unter Wärmeentwicklung entstehen. Doch werden sie von dieser vermutlich dadurch abweichen, dass auch über die zweite Molekel Säure hinaus ein fernerer Zusatz der letzteren eine thermische Wirkung hervorbringen wird; Versuche liegen darüber nicht vor. Thomsen fand für zwei Äquivalente Natron

	schweflige S.	selenige S.
½ Mol.	146·6 *K*	137·4 *K*
1 „	289·7 „	270·2 „
2 „	317·4 „	295·4 „

Die Säuren des Selens haben beide eine etwas kleinere Wärmeentwicklung, als die des Schwefels.

Auch die phosphorige Säure zeigt ein ähnliches Verhalten und schliesst sich somit den beiden vorgenannten Säuren an, mit denen sie im Gegensatz zu den früher besprochenen zweibasischen Säuren die Eigenschaft teilt, sich nicht mit Lakmus titrieren zu lassen, d. h. alkalisch reagierende Neutralsalze zu geben. Gleichzeitig erweist sie sich als zweibasische Säure; das dritte Wasserstoffatom ist ebensowenig durch Metalle vertretbar, wie das zweite und dritte der unterphosphorigen Säure. Die Zahlen sind für 2 Äq. Natron

⅔ Mol.	192·9 *K*
1 „	284·5 „
2 „	296·6 „
4 „	297·1 „

17. **Schwache Säuren.** Eine andere Reihe von Erscheinungen zeigt sich bei den schwachen Säuren, deren Salze durch das Lösungswasser merklich zersetzt werden und daher stark alkalisch reagieren. Bei ihnen lässt sich eine Neutralisationswärme, welche der oben so genannten Grösse genau entspräche, überhaupt nicht beobachten, weil die Salzbildung in verdünnter wässeriger Lösung nie vollständig ist; auch bleibt die Wärmeentwicklung bei der Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Säure und Basis stets weit unter den sonst beobachteten Grössen.

Am meisten schliesst sich von den hier in Betracht kommenden Säuren die Kohlensäure den früheren an. Die Wärmeentwicklung steigt noch einigermassen proportional der Säuremenge, bis äquivalente Mengen auf einander wirken und setzt sich bei weiterem Zusatz von Säure nur langsam fort. Thomsen fand (bezogen auf wässerige Lösungen von Kohlensäure) für die Wirkung auf zwei Äquivalente Natron

$\frac{1}{2}CO^2$	103·0 *K*
1 „	201·8 „
2 „	220·3 „

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs weicht einigermassen ab, indem sich in verdünnter wässeriger Lösung fast nur das saure Salz oder Hydrosulfid bildet. Für die Reaktion $2\,NaOH\,Aq + H^2S\,Aq$ fand Thomsen 78·0 *K*. Diese Wärme aber wird wesentlich durch die erste Hälfte des Natrons hervorgebracht, denn vermischt man eine Lösung von Natriumhydrosulfid mit Natron, so findet keine merkliche Wirkung statt, die Wärmetönung beträgt nur 0·6 *K*. In wässeriger Lösung existiert also so gut wie ausschliesslich das Hydrosulfid. Thomsen hat daraus den Schluss gezogen, dass der Schwefelwasserstoff eine einbasische Säure sei, jedoch wohl mit Unrecht. Schon vor langer Zeit hat H. Rose[1]) gezeigt, dass die Sulfide der Alkalien und namentlich der Erdalkalien nur in konzentrierter Lösung existieren, aus denen man sie, wie bekannt, auch krystallisiert erhalten kann, dass sie aber durch Wasser zerlegt werden, indem entsprechend der Zunahme des Lösungswassers immer grössere Mengen des Sulfids sich in Hydroxyd und Hydrosulfid umwandeln: $Na^2S + H^2O = NaSH + NaOH$. Da Thomsen nur mit sehr verdünnten Lösungen arbeitete, entstand bei seinen Versuchen nur Hydrosulfid.

Thomsen rechnet auch Borsäure und arsenige Säure zu den zwei-

---

[1]) Pogg. 55, 451. 1842.

basischen, obwohl ihr Verhalten wohl ebensogut den halbierten Formeln entspricht. Was die Borsäure anlangt, so fand Thomsen folgende Zahlen, berechnet für zwei Äq. Natron

$\frac{1}{3}$ Mol. B^2O^3		38·8 *K*
$\frac{2}{3}$ „	„	136·4 „
1 „	„	200·2 „
$\frac{4}{3}$ „	„	206·1 „
$\frac{5}{3}$ „	„	214·0 „
2 „	„	222·0 „
4 „	„	256·2 „
6 „	„	271·4 „

Von $^1/_2 B^2O^3$ ab verlangsamt sich die Wärmeentwicklung deutlich, so dass in verdünnter Lösung hauptsächlich ein Salz existiert, welches gleiche Atome Natrium und Bor enthält. Ob es das Salz einer Borsäure HO·BO oder $H^2B^2O^4$ ist, lässt sich aus den thermochemischen Versuchen nicht entscheiden, da die weiterhin stattfindende Wärmeentwicklung ebensogut von einer fortschreitenden Bildung des durch Wasser teilweise zersetzten Salzes NaOBO herrühren kann, wie von der Entstehung eines sauren Borats $NaHB^2O^4$.

Von Berthelot[1]) sind ähnliche Messungen mit übereinstimmenden Ergebnissen ausgeführt worden.

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigt die arsenige Säure, deren Anhydrid dem der Borsäure entsprechend zusammengesetzt ist. Zwei Äquivalente Natron geben mit

$\frac{1}{3}$ Mol. As^2O^3		52·0 *K*
$\frac{1}{2}$ „	„	75·4 „
1 „	„	127·8 „
2 „	„	146·0 „

Auch hier ist der grösste Teil der auftretenden Wärme bei gleichen Atomen Natrium und Arsen entwickelt und die Verdoppelung der Säuremenge wirkt nur wenig mehr. Die oben gemachten Bemerkungen gelten auch hier.

Während auch bei den schwächsten der bis jetzt besprochenen Säuren wenigstens eine schnelle Richtungsänderung der Neutralisationskurve bei äquivalenten Verhältnissen zu beobachten war, verschwindet auch dieses Kennzeichen einer nach festen Verhältnissen zusammengesetzten Verbindung bei der Kieselsäure. Hier nimmt die Wärme-

[1]) A. ch. ph. (4) 29, 463. 1873.

entwicklung mit steigender Säuremenge erst rasch, dann immer langsamer zu, ohne selbst bei 6 SiO^2 auf 2 NaOH ein absehbares Maximum zu erreichen. Thomsen fand

		ber.
2 NaOH Aq + $\frac{1}{2}$ H^2SiO^3	27·1 *K*	28·1 *K*
„ „ + 1 „	52·3 „	50·9 „
„ „ + $\frac{3}{2}$ „	70·1 „	69·7 „
„ „ + 2 „	86·3 „	85·6 „
„ „ + 3 „	106·6 „	110·7 „
„ „ + 4 „	129·7 „	129·7 „
„ „ + 6 „	159·1 „	156·8 „

Der Verlauf der Werte ähnelt sehr dem, welcher bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf neutrale Sulfate beobachtet worden ist. Thomsen hat versucht, ihn durch eine ähnliche hyperbolische Formel darzustellen; er fand $Q = \frac{n}{n + 4 \cdot 26} \cdot 268 \cdot 2\, K$, wo n die Zahl der Molekeln SiO^2 auf zwei Mol. Natron bedeutet. In der Tabelle sind die entsprechenden Zahlen unter ber. mitgeteilt; sie stimmen meist recht gut mit den Beobachtungen. Es ist bemerkenswert, dass der für $n = \infty$ erreichte Wert 268·2 *K* den von starken zweibasischen Säuren entwickelten Neutralisationswärmen ziemlich nahe kommt.

Mehrbasische Säuren.

18. **Phosphor- und Arsensäure.** Diese beiden in so vielen Beziehungen sehr ähnlichen Säuren verhalten sich auch thermisch ganz übereinstimmend, wie aus den folgenden, von Thomsen bestimmten Zahlen hervorgeht, welche die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation von drei Äquivalenten Natron mit wechselnden Mengen der Säure angeben

$\frac{1}{2}$ H^3PO^4	176·4 *K*	$\frac{1}{2}$ H^3AsO^4	187·0 *K*
1 „	340·3 „	1 „	359·2 „
$\frac{3}{2}$ „	406·2 „	$\frac{3}{2}$ „	413·7 „
3 „	444·9 „	3 „	449·8 „
6 „	439·7 „	6 „	441·7 „

Die Wärmeentwicklung wächst nicht ganz proportional der Säuremenge zwischen $^1/_2$ und 1 Mol. der Säure, indem die erste Hälfte derselben entschieden mehr Wärme giebt, als die andere. Bei weiterem Zusatz der Säure steigt sie noch langsam an, bis sie 3 Mol. erreicht hat, der Bildung des Mononatriumphosphats, resp. -arseniats, NaH^2PO^4 und NaH^2AsO^4, entsprechend; ein weiterer Zusatz veranlasst eine deutliche Wärmeabsorption. Diese letztere Erscheinung befremdet, da

eine Verbindung, welche noch mehr Säure, als die oben erwähnte enthält, nicht bekannt ist. Die Erklärung liegt darin, dass in der Lösung, welche $3H^3PO^4$ auf $3NaOH$ enthält, keineswegs ausschliesslich die Verbindung NaH^2PO^4 existiert, sondern eine mit der Menge des Lösungswassers zunehmende Menge von Na^2HPO^4 (vielleicht sogar etwas Na^3PO^4) und freie Phosphorsäure, indem das Wasser zerlegend auf das saure Phosphat wirkt. Nun geschieht vermutlich die Bildung des zweifach sauren Salzes aus dem einfach sauren unter Wärmebindung, die des einfach sauren Salzes aus dem neutralen unter Wärmeentwicklung. Beim Zusatz von Phosphorsäure zu der Lösung $H^3PO^4 + 3NaOH$ findet zunächst ausschliesslich der letzte Vorgang statt, dann tritt der erstere daneben auf, und schliesslich wird er vorherrschend. Dem entspricht zuerst eine Wärmeentwicklung, die immer geringer, endlich gleich Null wird und dann in eine Wärmeabsorption umschlägt. Der Umkehrpunkt braucht keineswegs bei irgend welchen ganzzahligen Verhältnissen zwischen Säure und Basis zu liegen, und hängt hauptsächlich von der Verdünnung ab.

Weitere Studien über die Neutralisationsverhältnisse der Phosphorsäure sind von Berthelot und Luginin[1]) gemacht worden. Im Wesentlichen werden Thomsens Resultate bestätigt. An Neuem wird das eigentümliche Verhalten des Ammoniaks gegen Phosphorsäure hinzugefügt. In zwei verschiedenen Reihen wurden folgende Werte erhalten

	a	b
$H^3PO^4Aq + \frac{1}{2}NH^3Aq$	67·1	—
„ „ 1 „ „	134·6	138·4
„ „ $1\frac{1}{2}$ „ „	203·2	—
„ „ 2 „ „	263·2	231·4
„ „ 3 „ „	331·7	233·3
„ „ 6 „ „	331	—

Während unter a ein Gang zu erkennen ist, der dem Verhalten des Natrons ähnlich ist, bleibt unter b die Salzbildung bei 2 Äquivalenten Ammoniak stehen, ohne durch einen weiteren Zusatz desselben fortzuschreiten. Die Autoren stellen fest, dass das Triammoniumphosphat sich nicht unter allen Umständen bildet, und, wenn es entstanden ist, sich sehr bald wieder zersetzt.

19. **Citronensäure und Akonitsäure.** Im Gegensatze zu den beiden eben besprochenen dreibasischen Säuren, welche alkalisch reagierende Normalsalze bilden und sich mit Lakmus daher nicht titrieren lassen,

[1]) A. ch. ph. (5) 9, 23. 1876.

bilden Citronen- und Akonitsäure neutrale Normalsalze. Auch die thermischen Erscheinungen sind entsprechend verschieden, wie die folgenden Zahlen zeigen, die auf 3 Äq. Natron bezogen sind.

	Akonits.	Citronens.
$\frac{1}{2}$ Mol.	200·5	208·6
1 „	391·1	389·8
$\frac{3}{2}$ „	386·7	381·7
3 „	385·4	380·2

Die Umkehr des Zeichens der Wärmetönung erfolgt hier schon, so wie sich das normale Salz gebildet hat, auf eine Molekel Säure gegen drei Natron; während es bei Phosphor- und Arsensäure der dreifachen Säuremenge bedurfte. Sehr deutlich wird dieser Unterschied an der graphischen Darstellung Fig. 4, in welcher die Kurve P der Phosphor-, C der Citronensäure gehört.

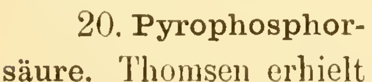


Fig. 4.

20. Pyrophosphorsäure. Thomsen erhielt für die Neutralisation von vier Äquivalenten Natron mit wechselnden Mengen Pyrophosphorsäure

$\frac{2}{3}$ $H^4P^2O^7$	363 K
1 „ „	527 „
2 „ „	573 „
4 „ „	575 „

Die Wärmeentwicklung wächst annähernd proportional der Natronmenge bis die Säuremenge eine Molekel beträgt; auf Zusatz einer weiteren Molekel Säure erfolgt eine weitere Wärmeentwicklung, die sich durch noch mehr Säure nicht ändert. Das Verhalten dieser vierbasischen Säure ist somit ganz ähnlich dem der zweiten Gruppe der zweibasischen. Indessen wäre es doch möglich, dass bei weiterer Vermehrung der Säuremenge eine Wärmeabsorption eintritt; Versuche darüber liegen bisher nicht vor.

21. **Überjodsäure.** Die mehrwertige Natur des Jodatoms macht sich in deutlichster Weise bei der Überjodsäure geltend. Dieselbe hat im freien Zustande die Zusammensetzung $H^5 J O^6$, und lässt sich als ein Derivat des siebenwertigen Jods $(HO)^5 J O$ auffassen. Nach dieser Formel wäre sie eine fünfbasische Säure. Die Vertretung der fünf Wasserstoffatome erfolgt indessen mit verschiedener Leichtigkeit; in verdünnter wässeriger Lösung insbesondere entstehen vorherrschend Salze, in denen zwei oder drei Atome Wasserstoff vertreten sind. In fester Form sind nicht nur Salze bekannt, welche sich von der Molekel $(HO)^5 JO$ ableiten, sondern auch Derivate der Anhydride $(HO)^3 J O^2$ und $H O J O^3$; die letzteren sind isomorph mit den Perchloraten $Me O Cl O^3$. Endlich scheinen ähnlich wie bei der Pyrophosphorsäure auch mehrere Molekeln Überjodsäure unter Wasserverlust zu kondensierten Säuren zusammenzutreten, z. B. $(HO)^8 J^2 O^3$, von denen wiederum verschiedene Anhydride derivieren. Ob die aus solchen Salzen freigemachte Säure von der gewöhnlichen Überjodsäure verschieden ist, scheint noch nicht erforscht zu sein.

Für die Reaktion zwischen Kali und Überjodsäure in verdünnter wässeriger Lösung fand Thomsen, bezogen auf fünf Äquivalente Basis:

1	Mol. $H^5 J O^6$	321 K
$\frac{5}{3}$	„ „	496 „
2	„ „	565 „
$\frac{5}{2}$	„ „	665 „
$\frac{10}{3}$	„ „	551 „
5	„ „	258 „

Die Wärmeentwicklung nimmt zu, bis 2 KOH auf ein $H^5 J O^6$ zugegen sind, und alsdann erfolgt unter der Bildung saurer Salze eine ungewöhnlich grosse Verminderung derselben. Bei der Einwirkung von $2^1/_2 H^5 J O^6$ auf eine Lösung, die aus ebensoviel Überjodsäure und 5 KOH besteht, findet eine Wärmeabsorption von nicht weniger als 307 K statt, und nach einigen Augenblicken beginnt das Salz $K J O^4$ zu krystallisieren. Eine vollständige Erklärung des Ganges der Wärmeentwicklung lässt sich aus den Versuchen nicht entnehmen. Es handelt sich vermutlich um ein sehr verwickeltes chemisches Gleichgewicht zwischen den verschiedenen möglichen Salzen, welche sich je nach der Menge der Säure und Basis in der Lösung bilden und deren Verhältnisse dazu wohl noch von der Wassermenge abhängen. Die starke Wärmeabsorption bei der Bildung des Metaperjodats $K J O^4$ rührt wahrscheinlich von der Abspaltung der Hydroxylgruppen in Form von Wasser aus der Säuremolekel her.

Thomsen hat [1]) eine andere Interpretation seiner Versuche, als die hier vorgetragene, gegeben. Ich halte die meinige für einfacher und verweise zu genauerer Kentnisnahme jener auf die unten zitierten Abhandlungen.

Die Basen.

22. **Alkalien und Erdalkalien.** Ähnlich wie Thomsen eine grössere Anzahl von Säuren auf ihr Verhalten zu einer Basis, dem Natron, untersuchte, hat er auch das Studium zahlreicher Basen in Bezug auf einige charakteristische Säuren durchgeführt. Es sollen zunächst die Neutralisationswärmen einer Reihe von Basen gegen Schwefel- und Salzsäure mitgeteilt werden, bezogen auf zwei Äquivalente

	Schwefelsäure	Salzsäure	Diff.
Lithion	313 *K*	277 *K*	36 *K*
Natron	314 „	275 „	39 „
Kali	313 „	275 „	38 „
Thalliumoxydul	311 „	443 „	— 132 „
Baryt	369 „	278 „	91 „
Strontian	307 „	276 „	31 „
Kalk	311 „	279 „	32 „

Wie man sieht, verhalten sich die aufgeführten Basen den beiden Säuren gegenüber sehr übereinstimmend, indem die Neutralisationswärmen mit jeder Säure nahezu gleich sind. Die Unterschiede beider Reihen sind nahezu konstant, doch zeigen sich beim Thalliumoxydul und Baryt auffallende Unterschiede, die in beiden Fällen damit zusammenhängen, dass die entstehende Verbindung sich in unlöslichem Zustande ausscheidet, wobei eine relativ viel grössere Wärmemenge frei wird, als in den analogen Fällen. Macht man die naheliegende Annahme, dass ohne diesen Umstand die vorhandenen Regelmässigkeiten sich auch auf die Ausnahmefälle erstrecken würden, so lässt sich die Lösungswärme des Baryumsulfats zu etwa — 55 *K*, die des Thalliumchlorürs zu etwa 170 *K* bestimmen.

Die oben mitgeteilten Zahlen sind durch direkte Neutralisation der Säuren und Basen bestimmt worden. Thomsen kontrollierte sie ferner durch indirekte Messungen, Zersetzung der Sulfate durch Baryt und Chlorbaryum. Im ersten Falle haben wir z. B.

$$K^2 S O^4 Aq + Ba(OH)^2 Aq = Ba SO^4 + 2 KOH Aq + 56 K.$$

Da nun $Ba(OH)^2 Aq + H^2 S O^4 Aq = BaSO^4 + Aq + 369 K$

so folgt durch Subtraction der oberen Gleichung von der unteren

$$2KOH Aq + H^2 SO^4 Aq = K^2 SO^4 Aq + 313 K.$$

[1]) B. B. 6, 2. 1873 u. Th. U. I, 244.

Man hat also die bei der Zersetzung der Sulfate durch Baryt beobachteten Wärmetönungen von der Neutralisationswärme des Baryumsulfats abzuziehen, um die Neutralisationswärme der fraglichen Basis mit Schwefelsäure zu erhalten. Auf diese Weise sind noch die Neutralisationswärmen von Natron und Thalliumoxydul zu 314 und 312 *K* bestimmt worden, in bester Übereinstimmung mit den direkten Messungen.

Die Zersetzung der Sulfate mit Chlorbaryum lässt sich folgendermassen verwerten. Wir haben z. B.

$$(-)\ \mathrm{Ba\,Cl^2\,Aq + Na^2\,SO^4\,Aq = BaSO^4 + 2Na\,Cl\,Aq} + 52\,K.$$

Dazu bestimmte Thomsen

$$(-)\ \mathrm{Ba\,Cl^2\,Aq + H^2\,SO^4\,Aq = Ba\,SO^4 + 2H\,Cl\,Aq} + 92\,K$$

und es ist oben gefunden worden

$$(+)\ \mathrm{2Na\,OH\,Aq + H^2\,SO^4\,Aq = Na^2\,SO^4\,Aq} + 314\,K.$$

Addiert man die drei Gleichungen nach Multiplication mit den vorgesetzten Zeichen, so folgt

$$\mathrm{2\,NaOH\,Aq + 2H\,Cl\,Aq = 2\,Na\,Cl\,Aq} + 274\,K$$

während direkt 275 gefunden ist. Ebenso ergab sich für Kali 275 *K*, direkt 273 *K*.

Die in der zweiten Gleichung gegebene Reaktionswärme zwischen Chlorbaryum ist nichts als der Unterschied der Verbindungswärmen von Baryt mit Schwefelsäure und Salzsaäure. Aus den beiden Neutralisationswärmen folgt dafür 91 *K*, durch doppelte Zersetzung 92 *K*.

Alle diese indirekten Bestimmungen sind ebensowohl Beweise für die Richtigkeit der Messungen wie für die des Energiesatzes.

Ähnliche Messungen hat Thomsen mit Salpetersäure und Nitraten ausgeführt. Es wurde erhalten durch

	Neutralisation	Zersetzung
Natron	274 *K*	275 *K*
Kali	275 „	283 „
Baryt	282 „	— „

Während beide Zahlen für Natron gut stimmen, zeigt sich bei Kali ein grosser Unterschied. Derselbe ist darin begründet, dass der Niederschlag von Baryumsulfat erhebliche Mengen von salpetersaurem Kali mitreisst, dessen grosse latente Wärme (170 *K* für $\mathrm{2K\,N\,O^3}$) den Unterschied erklärt.

Thomsen hat endlich die Neutralisationswärme einiger anderer

Säuren mit Baryt bestimmt, indem er die Barytsalze derselben mit Schwefelsäure zersetzte; es wird dabei (vgl. S. 146) der Unterschied der beiden Neutralisationswärmen beobachtet. So ergaben sich die in der nachstehenden Tabelle verzeichneten Reaktions- und die daraus berechneten Neutralisationswärmen, bezogen auf $Ba(OH)^2$ Aq.

	Reaktionswärme	Neutralisationswärme
Unterphosphorige Säure	60 *K*	309 *K*
Chlorsäure	88 „	281 „
Unterschwefelsäure	93 „	278 „
Aethylschwefelsäure	91 „	276 „
Essigsäure	100 „	269 „

Ausserdem wurde chlorsaurer und äthylschwefelsaurer Baryt mit schwefelsaurem Natron zersetzt, woraus in der oben durchgeführten Weise sich die Neutralisationswärmen mit Natron berechnen. Die Reaktion ergab 50 und 49 *K*, woraus die Neutralisationswärme folgt

Natron mit Chlorsäure	275 *K*
„ „ Aethylschwefelsäure	269 „

23. **Ammoniak.** Von den genannten Basen weicht das Ammoniak trotz mancher chemischen Ähnlichkeit namentlich mit dem Kali doch ziemlich stark ab. Die Ursache davon ist, dass dasselbe eine sehr viel schwächere Base ist, deren Neutralsalze mit starken Säuren sogar schon etwas durch Wasser zersetzt werden; mit schwachen Säuren erfolgen die Verbindungen in verdünnter wässeriger Lösung immer nur partiell. Die starken Säuren geben Neutralisationswärmen, welche regelmässig um etwa 15 *K* für jedes Äquivalent kleiner sind, als die für Natron oder Kali gefundenen; so Schwefelsäure 282 *K*, Salzsäure 123 *K*, Salpetersäure ebenso viel. Bei schwachen Säuren sind die Unterschiede nicht mehr konstant; Valeriansäure giebt kleinere, Kohlensäure dagegen viel grössere Unterschiede. Die Zahlen betragen

	Natron	Ammoniak	Unterschied
Schwefelsäure	314	282	2×16
Salzsäure	137	122	15
Valeriansäure	140	127	13
Kohlensäure	202	159	2×22

Auch zeigen die Ammoniaksalze infolge ihrer Zersetzbarkeit relativ starke Wärmewirkungen bei der Verdünnung.

24. **Die Magnesiareihe.** Von älteren Autoren sind einige der hierher gehörenden Basen untersucht worden, indem sie als Oxyde in den verdünnten Säuren aufgelöst wurden. Thomsen zog vor, sie als Hydroxyde aus ihren Sulfaten niederzuschlagen, und zwar durch Baryt.

Es erfolgt dabei gleichzeitig ein Niederschlag von Baryumsulfat, durch welchen die Fällung von gleichförmiger, nicht klumpiger Beschaffenheit wird, und die noch bleibende Flüssigkeit ist reines Wasser. Die hierbei erfolgende Wärmeentwicklung ist der Unterschied der Neutralisationswärme des fraglichen basischen Hydroxyds und des Baryts mit Schwefelsäure und giebt durch Subtraction von der letzteren, 369 *K*, die gesuchten Neutralisationswärmen der Hydroxyde mit Schwefelsäure

	Reaktionswärme	Neutralisationswärme.	Salzsäure	Diff.
Magnesia	58 *K*	311 *K*	277 *K*	34 *K*
Manganoxydul	103 „	266 „	230 „	36 „
Nickeloxydul	106 „	263 „	226 „	37 „
Kobaltoxydul	122 „	247 „	211 „	36 „
Eisenoxydul	120 „	249 „	214 „	35 „
Kadmiumoxyd	131 „	238 „	203 „	35 „
Zinkoxyd	134 „	235 „	199 „	36 „
Kupferoxyd	185 „	184 „	149 „	35 „

Die Zahlen der vorletzten Kolumne sind keineswegs annähernd gleich gross, wie bei den früher besprochenen Basen, sondern zunehmend kleiner als diese. Nur die Magnesia schliesst sich den Erdalkalien an. Der Unterschied rührt wenigstens zum Teil daher, dass die Basen der Magnesiareihe unlöslich sind, und ihre Neutralisationswärme somit um die unbekannte, aber sicher negative Lösungswärme zu klein im Vergleich mit den früher genannten erscheinen.

Eine zweite Reihe von Zersetzungen der Sulfate durch Kali ist von Thomsen im Anschluss an ältere Versuche von Favre und Silbermann gleichfalls durchgeführt worden, doch sind die Resultate durchweg weniger zuverlässig, da die Hydroxyde häufig Kali mitreissen, wodurch die Zahlen zu gross werden. Ich sehe deshalb von der Mitteilung der Ergebnisse ab.

Ferner sind die Neutralisationswärmen derselben Basen mit Chlorwasserstoffsäure in der früher entwickelten Weise durch Wechselzersetzung von Chlorbaryum mit den Sulfaten ermittelt worden. Ich habe in der vorstehenden Tabelle die Ergebnisse dieser Messungen unter Salzsäure verzeichnet. Die Werte zeigen denselben Gang, wie die danebenstehenden für Schwefelsäure, so dass die Unterschiede wie früher einen ziemlich konstanten Wert haben.

Einige Sulfate der Reihe gaben mit Baryumnitrat folgende Zersetzungswärmen, aus denen die Neutralisationswärme mit Salpetersäure folgt

	Zersetzungswärme	Neutralisationswärme
Magnesia	49 K	276 K
Kadmiumoxyd	51 „	202 „
Kupferoxyd	51 „	149 „

Die Unterschiede gegen die Sulfate betragen 35, 36 und 35 K, so dass man berechtigt ist, die Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe mit Salpetersäure um 35 bis 36 K kleiner als die mit Schwefelsäure und gleich der mit Salzsäure anzunehmen.

Von weiteren Säuren sind noch Äthylschwefelsäure, Unterschwefelsäure, Chlorsäure und Essigsäure in einzelnen Fällen geprüft, indem die Barytsalze derselben mit den Sulfaten zur Wechselwirkung gebracht wurden. Folgende Neutralisationswärmen ergaben sich

	Aethylschwefels.	Unterschwefelsäure	Chlorsäure	Essigsäure
Magnesia	—	274	—	—
Kobaltoxydul	211	—	—	—
Kadmiumoxyd	—	203	—	—
Zinkoxyd	—	—	—	180
Kupferoxyd	148	—	156	128

Die beiden ersten Säuren zeigen fast dieselbe Neutralisationswärme wie Salzsäure und Salpetersäure, Chlorsäure giebt etwas grössere, Essigsäure viel kleinere Werte, deren Unterschiede von den anderen aber ziemlich konstant sind. In allen diesen Verhältnissen zeigen sich die Salze der Magnesiareihe der Beziehung der Thermoneutralität unterworfen.

25. **Die Sesquioxyde.** Zu den Versuchen benutzte Thomsen die Alaune der Thonerde und des Chromoxyds, welche durch Baryt, resp. Barytsalze zerlegt wurden. Die Gegenwart des Alkalisulfats macht im ersten Falle kein Hindernis aus, da die Vermischung und also auch die Trennung der beiden alaunbildenden Sulfate in allen Fällen ohne merkliche Wärmetönung erfolgt; das Eisenoxyd wurde als normales Sulfat verwendet. Die Berechnung ist in der bereits angegebenen Weise zu führen. Thomsen erhielt folgende Neutralisationswärmen, bezogen auf Me^2O^3.

	Schwefelsäure	Salzsäure	Diff.
Thonerde	$632 = 3 \times 211$	3×186	3×23
Chromoxyd	$493 = 3 \times 164$	3×137	3×27
Eisenoxyd	$338 = 3 \times 112$	3×112	3×0

Bei den beiden ersten Basen ist der Unterschied der Neutralisationswärmen der Schwefel- und Salzsäure in demselben Sinne, wenn auch nicht in gleicher Grösse vorhanden, wie bei den früher besprochenen. Das Eisenoxyd dagegen zeigt so gut wie gar keine Verschiedenheit bei-

der Neutralisationswärmen. Die Ursache liegt daran, dass das Ferrisulfat in seiner wässerigen Lösung ziemlich stark zersetzt ist, so dass gar nicht die ganze Neutralisationswärme zur Messung gelangt. Gleiches gilt, aber in viel geringerem Masse, auch vom Chlorid.

Thomsen hat durch Wechselwirkung des Ferrisulfats mit anderen Barytsalzen noch eine Reihe weiterer Neutralisationswärmen des Eisenoxyds festgestellt, die ich, bezogen auf zwei Äquivalente Säure, folgen lasse; sie sind für

Salpetersäure	113 *K*
Chlorsäure	108 „
Essigsäure	80. „

Der Wert für Essigsäure ist sehr klein, entsprechend der Thatsache, dass Ferriacetat in wässeriger Lösung zum grossen Teil in freie Säure und colloidales Eisenoxyd zersetzt ist.

Die durch die schwach basischen Eigenschaften des Eisenoxyds verursachten partiellen Zersetzungen der gelösten Ferrisalze sind von Berthelot[1]) eingehend studiert worden; den Bericht hierüber verschiebe ich auf die zusammenhängende Besprechung der Eisenverbindungen im nächsten Kapitel.

26. **Zusammengesetzte Basen.** Thomsen hat im Anschluss an die Metalloxyde noch eine Reihe anderer, zum grossen Teil organischer Basen untersucht,[2]) von denen ich nur das Typische hier mitteilen will, da ihre eingehende Besprechung in das siebente Kapitel gehört.

Die substituierten Ammoniake der Fettreihe, Methylamin, Dimethylamin etc. haben Neutralisationswärmen, welche denen des Ammoniaks sehr nahe stehen, und bald etwas kleiner, bald etwas grösser sind. Dagegen schliessen sich die Ammoniumbasen wie in ihrem chemischen, so auch in ihrem thermischen Verhalten ganz den Alkalien an; Tetramethylammoniumhydroxyd giebt z. B. mit Schwefelsäure 310 *K*, während Kali 313 *K* giebt. Ganz ebenso verhält sich das Triäthylsulfinhydroxyd.

Desgleichen schliesst sich das Platodiaminhydroxyd, $Pt(NH^3)^4,(OH)^2$, vollkommen den alkalischen Erden an.

Hydroxylamin, NH^3O, hat eine sehr kleine Neutralisationswärme, 93 *K* mit Salzsäure, und erweist sich auch in dieser Beziehung als sehr schwache Basis.

In dieselbe Kategorie gehören Anilin und Toluidin, sowie Methyl-

[1]) A. ch. ph. (4) 30, 145. 1873.
[2]) Th. U. I, 397.

chininhydroxyd und Triäthylstibinoxyd. Ich stelle nachstehend zur Übersicht die beobachteten Zahlen zusammen.

	H^2SO^4	H^2Cl^2
Aethylamin	—	269
Methylamin	—	262
Dimethylamin	—	236
Trimethylamin	211	175
Tetramethylammon	310	275
Triäthylsulfinhydroxyd	306	274
Platodiaminhydroxyd	309	273
Hydroxylamin	—	185
Methylchininhydroxyd	—	217
Triäthylstibinoxyd	36·5	—
Anilin	185	—
Toluidin	—	152

Fünftes Kapitel. Spezielle Thermochemie der Metalle.

§ 1. Kalium.

a. Kalium.

Die spezifische Wärme des Kaliums ist nach Regnault 0·166, seine Atomwärme daher 0·065 *K*.

b. Kali.

1. Die Bildungswärme der Verbindungen des Kaliums haben die Reaktion zwischen diesem und Wasser zur Grundlage Auf diesem Wege hat schon Woods[1]) die Oxydationswärme des Kaliums zu bestimmen versucht; er erhielt für die Reaktion von Kalium auf Wasser in unseren Einheiten 329 *K*.

Später ist das gleiche Experiment von Favre und Silbermann[2]) im Quecksilbercalorimeter ausgeführt worden. Sie erhielten auf 1 g Kalium 1071 cal., also in unseren Einheiten 419 *K*. Mit grosser Sorgfalt hat J. Thomsen[3]) endlich den Versuch ausgeführt. Das Metall wurde, um die Heftigkeit der Reaktion zu mässigen, in Glasröhren eingeschlossen und unter Steinöl in einer mit Dratnetz bedeckten Platinschale in das Wasser des Calorimeters gebracht. Auf diese Weise entwickelt sich der Wasserstoff ruhig und stetig. An dem Resultat muss eine Korrektion angebracht werden, weil der Wasserstoff mit Feuchtigkeit gesättigt ent-

[1]) Phil. Mag. (4) 4, 377. 1852.
[2]) A. ch. ph. (3) 37, 443. 1853.
[3]) J. pr. Ch, (2) 11, 241. 1875.

weicht; die latente Wärme des fortgeführten Wassers beträgt für 1 g Wasserstoff bei 18° indessen nur 1·1 *K*. Es wurden 5 Versuche ausgeführt, die zu folgendem Ergebnis führten

$$\mathbf{K} + \mathrm{Aq} = \mathrm{K\,OH\,Aq} + H + 481\,K.$$

Hieraus ergiebt sich die Bildungswärme des gelösten Kaliumhydroxyds aus den Elementen durch Addition von

$$2\,H + O = \mathrm{H^2O} + 684\,K$$

zu

$$\mathbf{K} + O + H + \mathrm{Aq} = \mathrm{K\,OH\,Aq} + 1165\,K.$$

2. Die Lösungswärme des Kalis ist mehrfach bestimmt worden, zuerst von Hess[1]) zu 324 cal., wobei $\mathrm{S\,O^3} = 1$ gesetzt war. In unseren Einheiten wird das 130 *K*. Einen niederern Wert, 125 *K*, fand Berthelot.[2]) Von Thomsen[3]) ist wieder eine höhere Zahl gefunden worden, welche umsomehr Vertrauen verdient, als die benutzte Substanz analysiert wurde; sie enthielt 99·7 Proz. reines Kali. Gefunden wurde

$$\mathbf{K\,OH} + \mathrm{Aq} = \mathrm{K\,OH\,Aq} + 133\,K.$$

Thomsen hält die Zahl eher für zu klein als zu gross.

Die Bildungswärme des festen Kalis wird dadurch

$$\mathbf{K} + O + H = \mathbf{K\,OH} + 1032\,K.$$

Für viele Rechnungen ist es bequem, die Bildungswärme auf Kalium, Sauerstoff und Wasser zu beziehen; dieselbe ist von den gegebenen um die Bildungswärme des Wassers verschieden.

$$2\,\mathbf{K} + O + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{K\,OH\,Aq} + 2 \times 823\,K.$$

3. Ausser dem Hydroxyd K OH existiert in fester Gestalt noch das Hydrat $\mathrm{KOH \cdot 2H^2O}$, dessen Auflösungswärme Berthelot (l. c.) bestimmte und gleich Null fand; seine Bildungswärme ist daher der Auflösungswärme des Hydroxyds gleich, also 125 bis 133 *K*, je nachdem man die Zahl von Berthelot oder Thomsen annimmt. Berthelot vermutet ausserdem die Existenz eines zwischenliegenden Hydrats, vielleicht $\mathrm{K\,OH \cdot H^2O}$. Denn ein käufliches Kali von der Zusammensetzung $\mathrm{K\,OH} + 0{\cdot}88\,\mathrm{H^2O}$ gab die Lösungswärme 46 *K*. Wäre der Stoff ein blosses Gemenge von KOH und $\mathrm{KOH \cdot 2H^2O}$ gewesen, so hätte der Gehalt von 0·56 KOH eine Lösungswärme von $0{\cdot}56 \times 130 = 73\,K$ bedingen müssen, da die des Hydrats $\mathrm{KOH \cdot 2H^2O}$ gleich Null ist. Die viel geringere

---

[1]) Pogg. 52, 110. 1841.

[2]) A. ch. ph. (5) 4, 513. 1875.

[3]) Th. U. III, 234.

Lösungswärme zeigt, dass das erste Atom Wasser mit stärkerer Wärmeentwicklung aufgenommen wird, als das zweite.

Um den Schluss sicher zu stellen, wäre eine Untersuchung von verschiedenen Proben festen Kalis, deren Wassergehalt stufenweise von Null bis $2 H^2 O$ steigt, notwendig.

4. Bei der Verdünnung konzentrierter Kalilösungen werden noch ziemlich erhebliche Wärmemengen frei, die von Thomsen,[1] Berthelot,[2] Sabatier[3] und neuerdings wieder von Thomsen[4] gemessen sind. Die älteren Zahlen von Thomsen stimmen ziemlich gut mit denen von Berthelot, dagegen weichen die von Sabatier, obwohl sie mit den Apparaten und nach den Methoden Berthelots erhalten wurden, ziemlich stark ab. Ich verzichte auf die Wiedergabe aller Versuchszahlen, indem ich nur die neueren von Thomsen bringe, welche im Gegensatz zu denen von Berthelot in systematischer Weise bestimmt worden sind.

Thomsen erhielt bei der Verdünnung einer Lösung $KOH \cdot n H^2 O$ mit $200 - n$ Wasser, so dass die Endlösung stets die Zusammensetzung $KOH \cdot 200 H^2 O$ hatte, folgende Werte

n	Q
n = 3	Q = 27·5 *K*
5	12·6 „
7	6·6 „
9	3·9 „
20	0·7 „
50	0·1 „
100	0·03 „

Eine Interpolationsformel hat Thomsen nicht aufgestellt. Von Berthelot ist die Aufstellung solcher versucht worden, doch braucht er drei verschiedene Formeln, welche nicht einmal continuirlich ineinander übergehen. Es ist zu bemerken, dass nach Berthelot die Verdünnungswärme der Kalilösungen von $n = 20$ ab das Zeichen wechseln und negativ werden soll. Indessen sind die von diesem Forscher mitgeteilten Zahlen so klein, dass sie alle in die Grenze der von ihm beanspruchten Genauigkeit fallen; der Zeichenwechsel der Verdünnungswärme des Kalis ist also nicht als sichergestellt anzusehen.

c. Chlorkalium, K Cl.

---

[1]) Pogg. 90, 261. 1853.
[2]) A. ch. ph. (5) 4, 513. 1875.
[3]) A. ch. ph. (5) 21, 25. 1881.
[4]) Th. U. III, 82.

1. Die spezifische Wärme ist von Regnault zu 0·1730 bestimmt worden; die Atomwärme ist daher 0·129 K.

2. Durch direktes Verbrennen von Kalium im Chlorgase erhielt Andrews[1]) im Mittel 9329 cal. für ein Liter Chlorgas, somit

$$\mathrm{K} + Cl = \mathrm{KCl} + 1043\, K.$$

Diese Zahl lässt sich kontrollieren, indem man Kalilösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und dazu die Lösungswärme des Chlorkaliums bestimmt. Für die erste Reaktion besitzen wir Zahlen von Favre und Silbermann,[2]) Thomsen[3]) und Berthelot,[4]) von denen die ersten unzuverlässig sind, während die beiden letzteren Forscher übereinstimmende Werte gefunden haben. Es ist

$$\mathrm{K\,OH\,Aq} + \mathrm{H\,Cl\,Aq} = \mathrm{K\,Cl\,Aq} + 137{\cdot}5\, K.$$

Wird hierzu addiert

$$\mathrm{K} + O + H + \mathrm{Aq} = \mathrm{K\,OH\,Aq} + 1165\, K$$
$$H + Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,Cl\,Aq} + 393\, K$$
$$(-)\quad 2\,H + \mathrm{O} = \mathrm{H^2O} + 684\, K$$

so folgt
$$\mathrm{K} + Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{K\,ClAq} + 1012\, K$$

für die Bildung des gelösten Chlorkaliums.

3. Die Lösungswärme des Salzes ist von Favre und Silbermann, Berthelot,[5]) Thomsen[6]) und Rechenberg[7]) zu $-38{\cdot}8$, $-41{\cdot}9$, $-44{\cdot}1$ und 44·2 bestimmt worden. Wir halten uns, wie gewöhnlich, an Thomsens Zahl und setzen

$$\mathrm{KCl} + \mathrm{Aq} = \mathrm{K\,Cl\,Aq} - 44{\cdot}1\, K$$

wodurch
$$\mathrm{K} + Cl = \mathrm{KCl} + 1056\, K$$

folgt. Der Wert kommt dem von Andrews unmittelbar erhaltenen, 1044 K sehr nahe, und beide Zahlen werden fast identisch, wenn man die Abweichung des spezifischen Gewichts des Chlorgases von dem theoretischen Wert berücksichtigt.

Eine eingehende Studie über die Veränderlichkeit der Lösungswärme des Chlorkaliums mit der Wassermenge und der Temperatur ist

[1]) Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848. Pogg. 75, 27. 1848.
[2]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.
[3]) Pogg. 143, 354. 1871.
[4]) A. ch. ph. (4) 29, 440. 1873.
[5]) A. ch. ph. (4) 29, 337. 1873.
[6]) J. pr. Ch. (2) 11, 242. 1875.
[7]) J. pr. Ch. (2) 19, 143. 1879.

von Winkelmann [1]) gemacht worden. Aus den zahlreichen Bestimmungen gebe ich eine Auswahl wieder, die ich auf die gebräuchlichen Einheiten reduziere. In der nachstehenden Tabelle bedeutet n die Zahl der Wasseratome, welche auf ein Atom Chlorkalium zur Lösung gebraucht sind, Q_0 die entsprechende Lösungswärme, reduziert auf 0°. Ferner sind unter Q andere Lösungswärmen mitgeteilt, welche bei t° beobachtet worden sind.

n	Q_0	t	Q_t
14·1	41·3	56° 7	30·4
16·5	42·6	54° 7	30·8
20·5	43·7	61° 0	29·5
26·5	44·9	56° 3	31·3
35·7	45·9	55° 3	31·3
47·2	46·9	54° 5	32·2
74·2	48·8	55° 7	31·3
98·3	49·6	54° 8	32·2
136·4	50·0	56° 3	31·7

Bei 0° sind die Änderungen der Lösungswärme mit der Konzentration ziemlich stark, bei 50° bis 60° werden sie dagegen sehr gering. In allen Fällen nimmt die Lösungswärme mit steigender Temperatur ab, und zwar annähernd proportional derselben, wie aus besonders dazu angestellten Versuchen von Winkelmann sich ergiebt.

Diese Thatsache steht in ursächlichem Zusammenhange mit der Verschiedenheit der Wärmekapacitäten von Salz plus Wasser und der daraus entstehenden Salzlösung. Letztere braucht eine geringere Wärmemenge um auf eine bestimmte Temperatur zu kommen, als die ersteren und deshalb muss die Lösungswärme sich im positiven Sinne ändern. Es ist ein spezieller Fall des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionswärme, welche zuerst von Kirchhoff [2]) allgemein ausgesprochen wurde. Die Anwendung auf die Lösungswärme von Salzen hat Person [2]) gemacht. Ist μ_1, μ_2 und μ die Molekularwärme von Wasser, Salz und Lösung, so ist (vgl. S. 32) die Lösungswärme Q_t bei der Temperatur t° mit der Lösungswärme $Q_{t'}$ bei t'° verbunden durch die Gleichung

$$Q_{t'} = Q_t + (\mu_1 + \mu^2 - \mu)(t' - t).$$

Nun ist beispielsweise für die Lösung $KCl + 50H^2O$ von Thomsen $\mu = 881$ gefunden worden; μ_2 ist $= 12{\cdot}9$ und μ_1, die Molekularwärme von $450H^2O = 900$ g Wasser ist $= 900$. Es folgt $\mu_1 + \mu_2 - \mu = 31{\cdot}9$ cal. oder $0{\cdot}319$ *K*. Nun ist von Winkelmann für die Lösung KCl

[1]) Pogg. 149, 1. 1873.
[2]) Pogg. 103, 203. 1858.
[3]) A. ch. ph. (3) 33, 459. 1851.

$+ 47 \cdot 2\, H^2O$, statt deren man ohne Fehler $KCl + 50\, H^2O$ setzen kann, die Lösungswärme bei $t = 3^0 9$ zu $45 \cdot 6$, bei $t = 54^0 4$ zu $32 \cdot 2\, K$ gefunden worden. Berechnet man aus dem ersten Wert den zweiten, so folgt $29 \cdot 5$. Der Unterschied erscheint gross, erklärt sich aber durch einen geringen Fehler der spezifischen Wärme der Lösung.

Umgekehrt kann man, wie es Winkelmann (l. c.) gethan hat, die Bestimmung der Lösungswärme bei verschiedenen Temperaturen dazu benutzen, die Wärmekapazität der Salzlösung mit grosser Genauigkeit zu ermitteln. Dazu ist die obige Gleichung umzuformen in

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 - \frac{Q_{t'} - Q_t}{t' - t}.$$

Die Verwendung der Gleichung in diesem Sinne gestattet eine sehr scharfe Bestimmung der Wärmekapazität, da hier grosse Zahlen eine kleine Korrektur erfahren, während bei der früheren umgekehrten Anwendung aus kleinen Unterschieden grosser Werte, die mit allen Versuchsfehlern belastet sind, die gesuchten Werte zu erschliessen waren.

d. Unterchlorigsaures Kali.

Beim Einleiten von Chlor in verdünnte Kalilösung entsteht unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium. Die Reaktion ist von Favre[1]) und von Berthelot[2]) gemessen worden; erhalten wurden 242 und 254 *K*, von welchen Zahlen die letztere zuverlässiger ist. Wir haben daher

$$2KOH\,Aq + 2\,Cl = KCl\,Aq + KOCl\,Aq + 254\,K.$$

Da nun $\mathbf{K} + O + H + Aq = KOH\,Aq + 1165\,K$

$KOH\,Aq + H + Cl + Aq = KCl\,Aq + 531\,K$

so folgt $\mathbf{K} + O + Cl + Aq = KOCl\,Aq + 888\,K.$

Da die Bildungswärme des gelösten Chlorkaliums 1012 *K* beträgt, so entspricht der Umwandlung des unterchlorigsauren Kalis in Sauerstoff und Chlorkalium eine Wärmeentwicklung von 1012—888, gleich 124 *K*. Um diesen Betrag wird bei einer Oxydation mittelst unterchlorigsauren Kalis mehr Wärme entwickelt, als durch freien, gasförmigen Sauerstoff.

In fester Form ist das Salz nicht bekannt.

e. Chlorsaures Kali.

1. Die spezifische Wärme beträgt 0·2096, die Atomwärme 0·257 *K*.

2. Die Zersetzungsversuche, welche Thomsen mit chlorsaurem Kali ausführte, sind bereits früher (S. 62) mitgeteilt worden; sie ergaben

$$\mathbf{KClO^3} = \mathbf{KCl} + 3\,O + 97\,K.$$

[1]) Journ. de pharm. (3) 24, 241. 1853.

[2]) A. ch. ph. (5) 5, 333. 1875.

Da die Bildungswärme des Chlorkaliums 1056 K beträgt, so folgt die des chlorsauren Kalis

$$K + Cl + 3\,O = KClO^3 + 959\,K.$$

Dasselbe Resultat ergiebt sich, wenn man von der Bildungswärme der Chlorsäure, wie sie Thomsen durch Reduktion mit schwefliger Säure bestimmt hat, ausgeht.

Der Versuche, durch welche Favre[1]) die fragliche Grösse bestimmen wollte, ist oben gedacht worden. Das Resultat war ganz falsch, es wurde zu 470 K gefunden.

Auch Berthelot hat Versuche zur Bestimmung der Bildungswärme ausgeführt, deren früher (S. 62) gedacht worden ist.

3. Von Frankland[2]) ist das Kaliumchlorat benutzt worden, um die Verbrennungswärme organischer Verbindungen zu bestimmen. Er mengte es zu diesem Zweck mit der zu untersuchenden Substanz zu einer Art Feuerwerksatz, den er im Calorimeter abbrannte. Durch Stohmann[3]) ist die Methode, welche in den Händen ihres Erfinders ziemlich unsichere Resultate gegeben hatte, sehr vervollkommnet worden.

f. Überchlorsaures Kali.

Bei Gelegenheit der Überchlorsäure (S. 63) sind die thermischen Konstanten dieses Salzes mitgeteilt worden; sie sind

Neutralisationswärme	143 K
Lösungswärme	— 121 „
Bildungswärme	1131 „

Die spezifische Wärme ist 0·190, die Atomwärme 0·283 K.

g. Bromkalium.

1. Die spezifische Wärme ist 0·1132, die Atomwärme 0·135 K.

2. Da die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure der der Chlorwasserstoffsäure den Alkalien und alkalischen Erden gegenüber gleich ist, so kann gesetzt werden

$$KOH\,Aq + HBr\,Aq = KBr\,Aq + 137{\cdot}5\ K.$$

Die Reaktion ist von Favre und Silbermann[4]) und Berthelot[5]) gemessen worden; die ersteren fanden die unrichtige Zahl 155 K, während Berthelot 135 K giebt. Thomsen fand für Chlornatrium 137·4, für

[1]) Journ. de pharm. (3) 24, 311. 1854. Frankland, Stohmann.
[2]) Phil. Mag. (4) 32, 182.
[3]) J. pr. Ch. (2) 19, 115. 1879.
[4]) A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.
[5]) A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.

Bromnatrium 137·5, für Chlorkalium 137·5, so dass an dem oben gegebenen Wert kein Zweifel ist. Durch eine analoge Rechnung wie beim Chlorkalium folgt, da die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure 283 *K* beträgt

$$\mathrm{K + Br + Aq = KBr\,Aq} + 902\,K.$$

Die Lösungswärme des Bromkaliums ist von Favre und Silbermann,[1]) Berthelot[2]) und Thomsen[3]) bestimmt worden; die letzteren fanden — 54·5 *K* und — 50·8 *K*. Dadurch erhebt sich die Bildungswärme des festen Bromkaliums auf

$$\mathrm{K + Br = KBr} + 951\,K.$$

3. Fein gepulvertes Bromkalium und Brom vereinigen sich nach Berthelot langsam zu einem gelbroten krystallinischen Körper, der vermutlich ein Tribromid ist.[4]) Beim Auflösen in Bromkaliumlösung entwickelt er weniger Wärme, als die getrennten Bestandteile, so dass dem Stoff eine Bildungswärme von 27 *K* (aus festem Bromkalium und flüssigem Brom) zukommt. Festes Brom gäbe eine negative Bildungswärme, — 12 *K*.

h. Bromsaures Kali.

Die Neutralisationswärme der Bromsäure mit Kali ist von Thomsen[5]) gemessen und gleich der der analog zusammengesetzten Säuren, 138 *K* gefunden worden. Die von demselben Forscher bestimmte Lösungswärme, — 98 *K*, gestattet, in gewohnter Weise die Bildungswärme des Kaliumbromats zu berechnen; man findet

$$\mathrm{K + Br} + 3\,O = \mathrm{KBrO^3} + 841\,K.$$

Bromkalium hat eine Bildungswärme von 953 *K*; beim Zerfall des Bromats in Bromid und Sauerstoff wird daher eine Wärmemenge von 112 *K* frei, etwas mehr, als bei der entsprechenden Zerlegung des Chlorats.

i. Jodkalium.

Die Atomwärme beträgt 0·136 *K*.

Die Bildungswärme des Jodkaliums muss aus der Neutralisationswärme in wässeriger Lösung unter Beihülfe der übrigen erforderlichen Daten ermittelt werden. Dieselbe ist von Favre und Silbermann ziem-

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.
[2]) A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.
[3]) J. pr. Ch. (2) 16. 324. 1877.
[4]) A. ch. ph. (5) 21, 378. 1880.
[5]) Th. U. I. 242.

lich falsch bestimmt worden. Weitere Daten haben wir von Andrews[1]) und Berthelot;[2]) der letztere fand 136 *K*. Es ist also

$$\text{KOH Aq} + \text{H J Aq} = \text{KJ Aq} + 136\ K$$

und daraus, da die Bildungswärme der Jodwasserstoffsäure 131 *K* beträgt

$$\text{K} + \text{J} + \text{Aq} = \text{K J} \cdot \text{Aq} + 750\ K.$$

Die Lösungswärme des Jodkaliums ist ebenfalls mehrfach bestimmt worden, von Favre und Silbermann, Berthelot und Thomsen. Der letztere fand — 51·1 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme des festen Jodkaliums

$$\text{K} + \text{J} = \text{KJ} + 801\ K.$$

Über die Verdünnungswärme konzentrierter Jodkaliumlösungen haben Favre und Quaillard[3]) Versuche angestellt, auf die nur hingewiesen werden mag.

Jod löst sich in Jodkaliumlösung leicht auf, wobei ein Trijodid entsteht, welches in fester Form existiert. Berthelot[4]) hat die thermischen Verhältnisse dabei festgestellt, indem er einmal festes Trijodid, sodann Jodkalium und Jod getrennt in derselben Jodkaliumlösung löste. Es ergab sich, dass beide Lösungswärmen gleich sind, dass also festes Jod und festes Jodkalium sich ohne Wärmewirkung zu Trijodid vereinigen.

k. Jodsaures Kali.

Thomsen[5]) hat die Neutralisationswärme von Jodsäure und Kali bestimmt und gleich 138 *K* gefunden; die Lösungswärme ergab sich zu — 68 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme des jodsauren Kalis zu

$$\text{K} + \text{J} + 3\ O = \text{K O JO}^2 + 1245\ K.$$

Da die Bildungswärme des Jodkaliums nur 801 *K* beträgt, so findet bei der in Glühhitze leicht stattfindenden Zerlegung des Kaliumjodats in Jodid und Sauerstoff ein beträchtlicher Wärmeverbrauch, — 444 *K*, statt.

Berthelot[6]) fand die Neutralisationswärme = 143 *K*, die Lösungswärme — 61 *K*.

l. Fluorkalium.

---

[1]) Pogg. 54, 208. 1841.
[2]) A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.
[3]) C. r. 50, 1150. 1860.
[4]) A. ch. ph. (5) 21, 375. 1880.
[5]) Th. U. I, 242.
[6]) A. ch. ph. (5) 13, 24. 1878.

Die Neutralisationswärme des Fluorkaliums ist von Guntz[1]) zu 161 *K* bestimmt worden, die Lösungswärme auf + 36 *K*. Das Salz, $KFl \cdot 2H^2O$ gab — 10 *K*, so dass die Bindungswärme der beiden Wasseratome 46 *K* beträgt.

Die weitere Einwirkung der Flusssäure auf Fluorkalium bringt einen Wärmeverbrauch mit sich, der indessen nur gering ist, — 3·3 *K*; die Neutralisationswärme des sauren Salzes beträgt daher 158 *K*. Die Lösungswärme desselben ist gleich — 60 *K* gefunden worden.

Ein weiterer Überschuss von Flusssäure bringt weitere Wärmeabsorptionen hervor, — 5 *K* für $2\frac{1}{2}$ Äquivalente, — 8 *K* für fünf. Daraus geht hervor, dass das saure Salz in wässeriger Lösung teilweise zersetzt ist.

m. Schwefelkalium.

Die Wechselwirkung zwischen Kali und Schwefelwasserstoff in gelöstem Zustande ist nicht Gegenstand eines unmittelbaren Versuches gewesen. Doch ist es keinem Zweifel unterworfen, dass die Wärmetönungen von den entsprechenden mit Natron nur wenig abweichen können. Demgemäss dürfen wir setzen (s. w. u.)

$$2\,KOH\,Aq + H^2S\,Aq = K^2S\,Aq + 77\,K$$
$$KOH\,Aq + H^2S\,Aq = KHS\,Aq + 39\,K.$$

Die Lösung des Monosulfids in Wasser ist von P. Sabatier[2]) untersucht worden. Es hält sehr schwer, ein reines Präparat zu gewinnen, so dass der Wert etwas zweifelhaft ist; Sabatier nimmt an

$$\mathbf{K^2S} + Aq = K^2S\,Aq + 100\,K$$

woraus die Bildungswärme folgt

$$2\,\mathbf{K} + \mathbf{S} = K^2S + 1012\,K$$

während für die gelöste Substanz 1112 *K* gilt.

Ausserdem untersuchte Sabatier noch zwei krystallisierte Hydrate, $K^2S \cdot 5H^2O$ und $K^2S \cdot 2H^2O$, deren Lösungswärmen — 52 *K* und + 38 *K* sind.

Das wasserfreie Hydrosulfid ist von Sabatier gleichfalls untersucht worden. Die Lösungswärme beträgt 8 *K*. Somit ist die Bildungswärme

$$\mathbf{K} + H + \mathbf{S} = \mathbf{KHS} + 585\,K.$$

Das Hydrat $KHS \cdot \frac{1}{4}H^2O$ zeigte fast dieselbe Lösungswärme, wie die wasserfreie Verbindung, nämlich 6 *K*.

[1]) A. ch. ph. (6) 3, 18. 1884.

[2]) A. ch. ph. (5) 21, 25. 1881.

Eine Reihe von Kalisulfiden, welche Sabatier untersuchte, ergaben Bildungswärmen, welche untereinander und von der des Schwefelkaliums wenig verschieden waren; der Schwefel wird von dem letzteren ohne erhebliche Wärmewirkung aufgenommen.

n. Schwefligsaures Kali.

1. Die Neutralisationswärme beträgt nach Berthelot[1])

$$2\,KOH\,Aq + SO^2\,Aq = K^2SO^3\,Aq + 318\,K$$
$$KOH\,Aq + SO^2\,Aq = KHSO^3\,Aq + 166\,K.$$

Der Übergang des neutralen Salzes in das saure entwickelt demnach noch 14 *K*. Auch giebt das Neutralsalz mit überschüssigem Kali noch eine geringe Erwärmung, 3 *K*.

Das neutrale wasserfreie Kalisalz löst sich mit 14 *K* in Wasser auf, das krystallisierte $K^2SO^3 \cdot H^2O$ mit 11 *K*, so dass die Hydratationswärme eine auffallend geringe ist.

Daraus ergiebt sich die Bildungswärme des gelösten Salzes gleich 2752 *K*, die des festen 2738 *K*.

2. Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine konzentrierte Lösung von kohlensaurem Kali erhält man pyroschwefligsaures Kali $K^2S^2O^5$ in wasserfreien Krystallen. Das Salz verwandelt sich bei der Auflösung nicht in saures Sulfit, denn es giebt, mit der äquivalenten Menge Kali nur 127 *K*, statt 152 *K*, die das saure Sulfit giebt. Im Gegensatz dazu verwandelt sich das letztere beim Erhitzen in verdünnter Lösung in das Pyrosulfit, denn als eine solche Lösung einige Zeit bei 100° gehalten wurde, gab sie hernach mit Kali 129 *K*, nahe der Zahl 127, welche das Pyrosulfit gegeben hatte. Die Lösung des Pyrosulfits erlitt dagegen keine derartige Änderung beim Erwärmen.

Wenn durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kali unmittelbar Pyrosulfit entstände, so betrüge die Neutralisationswärme 2×191 *K*. Die Zahl ist grösser, als irgend eine bekannte Neutralisationswärme.

Die Lösungswärme beträgt 112 *K*. Daher ist die Bildungswärme des festen Salzes 3716 *K*, während die des gelösten Salzes 3604 *K* ausmacht.

o. Schwefelsaures Kali.

1. Regnault hat für die spezifische Wärme 0·1901 gefunden; die Atomwärme beträgt daher 0·331 *K*.

2. Die Neutralisationswärme von Schwefelsäure und Kali ist von

---

[1]) A. ch. ph. (6) 1. 74. 1884.

fast allen Thermochemikern gemessen worden; wir haben Zahlen von Graham, Andrews, Favre und Silbermann, Thomsen und Berthelot. Für uns kommen nur die letzten in Betracht; Thomsen[1]) bestimmte sie zu 313 *K*, Berthelot[2]) zu 314 *K*; wir haben also

$$H^2SO^4Aq + 2KOH\,Aq = K^2SO^4Aq + 313\,K.$$

Da die Bildungswärme der Schwefelsäure bekannt ist

$$2H + S + 4\,O + Aq = H^2SO^4Aq + 2108\,K$$

so folgt die des gelösten Kaliumsulfates

$$2\,K + S + 4\,O + Aq = K^2SO^4Aq + 3382\,K.$$

Die Lösungswärme des Kaliumsulfats ist gleichfalls sehr oft gemessen worden; auch hier kommen nur die neuen Bestimmungen in Betracht. Berthelot[3]) fand sie gleich — 60 *K*, Favre und Valson[4]) — 63 *K*, Thomsen[5]) — 64 *K*. Benutzen wir die letzte Zahl, so resultiert die Bildungswärme des festen schwefelsauren Kalis

$$2\,K + S + 4O = K^2SO^4 + 3446\,K.$$

p. Saures schwefelsaures Kali.

1. Die spezifische Wärme ist von Kopp zu 0·244 bestimmt worden; die Atomwärme beträgt daher 0·332 *K*.

2. Eine Lösung von schwefelsaurem Kali giebt mit verdünnter Schwefelsäure vermischt eine deutliche Wärmeabsorption, wie schon Graham[6]) fand. Thomsen[7]) hat dieselbe genauer gemessen und für äquivalente Mengen gleich — 16·4 gefunden. Indessen hängt sie von der Verdünnung ab, da das saure Sulfat in wässeriger Lösung zum Teil zersetzt ist, wie das früher (S. 135) genauer auseinandergesetzt wurde. Für die Lösung berechnet sich

$$KOH\,Aq + H^2SO^4Aq = KHSO^4Aq + 148\,K.$$

Die Lösung des sauren Sulfates in Wasser erfolgt unter Absorption von — 32 *K* nach Berthelot, — 38 *K* nach Thomsen; hieraus und den übrigen erforderlichen Daten folgt die Bildungswärme des sauren schwefelsauren Kalis zu

$$K + H + S + 4\,O = KHSO^4 + 2775\,K.$$

---

[1]) Pogg. 143. 354. 1871.
[2]) A. ch. ph. (4) 29, 440. 1873.
[3]) A. ch. ph. (5) 4, 101.
[4]) C. r. 73, 1148. 1871.
[5]) J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1878.
[6]) A. ch. ph. (3) 8, 165. 1843.
[7]) Pogg. 138, 497. 1869.

Es kommt bei dieser Rechnung nicht in Betracht, dass der Körper in seiner wässerigen Lösung zum Teil zersetzt ist, da der Wert, $KHSO^4Aq$, welcher die daraus entspringende Unsicherheit enthält, bei der Rechnung eliminiert wird.

3. Es ist von Interesse, zu bestimmen, ob bei der Umsetzung von Kaliumsulfat und Schwefelsäure zu saurem Sulfat Wärme entwickelt oder gebunden wird. Die Summe der Bildungswärmen der Komponenten beträgt $3446 + 1929 = 5375\ K$, die des Produkts $2 \times 2775 = 5550$; es findet also eine Wärmeentwicklung von $2 \times 87 \cdot 5\ K$ statt.

q. Pyroschwefelsaures Kali.

Von Berthelot[1]) ist dieses Salz aus schwefelsaurem Kali und Schwefelsäureanhydrid dargestellt worden. Bei der Auflösung in Wasser giebt es zunächst eine starke Abkühlung, bis — 38 K; alsbald aber beginnt die Temperatur zu steigen und die gesamte Wärmetönung beträgt nach fünf bis sechs Minuten + 12 K. Unzweifelhaft erfolgt zuerst blosse Auflösung, die mit Wärmeverbrauch verbunden ist. Gleichzeitig aber beginnt die Umwandlung des Pyrosulfats in saures Salz unter Wasseraufnahme, und diesem Vorgange entspricht die spätere Erwärmung. Der zweite Teil vollzieht sich langsam, denn fügt man nach fünf Minuten zwei Äquivalente Kali hinzu, so werden 342 K entwickelt, während das saure Sulfat 325 K (330 nach Thomsen) entwickeln müsste. Somit haben wir, ausgehend vom festen Salze

$$\mathbf{K}^2\mathbf{S}^2\mathbf{O}^7 + 2KOHAq = 2KHSO^4Aq + 29\ K$$

woraus

$$2\mathbf{K} + 2\mathbf{S} + 7\ O = \mathbf{K}^2\mathbf{S}^2O^7 + 3115\ K.$$

In Bezug auf seine Stabilität verhält sich das Pyrosulfat umgekehrt wie das Pyrosulfit.

r. Salpetersaures Kali.

1. Die Atomwärme beträgt $0 \cdot 241\ K$, denn die spezifische Wärme ist von Regnault gleich $0 \cdot 2388$ gefunden worden. Die Schmelzwärme ist von Person[2]) zu $47 \cdot 4$ cal. für ein Gramm bestimmt worden, für $KNO^3 = 101 \cdot 1$ g beträgt sie 48 K.

2. Für die Wärmemenge, welche sich bei der Neutralisation von Kali mit Salpetersäure entwickelt, haben wir eine sehr grosse Anzahl Daten von Hess, Graham, Andrews, Favre und Silbermann, Berthelot und Thomsen. Der letztere fand[3])

$$KOHAq + HONO^2Aq = KONO^2Aq + 137 \cdot 7\ K.$$

[1]) A. ch. ph. (4) 30, 442. 1873. [2]) A. ch. ph. (3) 27, 252. 1849.
[3]) Pogg. 138, 75. 1869; Th. U. I, 321.

Auch die Lösungswärme ist sehr oft bestimmt worden; fast alle vorgenannten Autoren haben auch hierhergehörige Versuche angestellt. Wir benutzen wieder die Zahl von Thomsen,[1] — 85 *K*.

In der mehrfach dargelegten Weise folgt hieraus die Bildungswärme des Kaliumnitrats aus den Elementen

$$\mathbf{K} + N + 3\,O = \mathbf{KONO^2} + 1195\,K.$$

3. Man kann von dieser Zahl eine Anwendung machen, die sich auf die wichtigste Verwertung des Salpeters, die zu Schiesspulver bezieht. In der Hauptsache besteht dasselbe aus Salpeter, Schwefel und Kohlenstoff im Gewichtsverhältnis 6:1:1, was einigermassen dem Atomverhältnis $2\,KONO^2 + S + 3\,C$ entspricht, welche sich bei der Verbrennung in Schwefelkalium, Stickstoff und Kohlensäure umwandeln. Die Reaktion findet allerdings nicht genau, wohl aber der Hauptsache nach in dieser Weise statt. Um die hierbei freiwerdende Energie zu bestimmen, hat man nur von der Bildungswärme der Produkte die der Bestandteile abzuziehen.

$K^2S =$	1012 *K*	$2\,KONO^2 =$	2390 *K*
$N =$	0 „	$S =$	0 „
$3\,CO^2 =$	2910 „	$3\,C =$	0 „
Summa	3923 *K*		2390 *K*

Unterschied = 1533 *K*

Der Unterschied von 1533 *K* bezieht sich auf ein Formelgewicht, 270 g Schiesspulver; für 1 g erhält man 5·82 *K* oder 582 cal. Erinnern wir uns, dass das mechanische Äquivalent einer Calorie 42380 g·cm beträgt, so folgt die einem Gramm Schiesspulver entsprechende Energie in mechanischen Einheiten zu 24660000 g cm. Die Geschwindigkeit, welche einer Kugel von 100 g hierdurch erteilt werden könnte, beträgt rund 700 cm in der Sekunde. Indessen verwandelt sich, wie bekannt, nie die ganze thermische Energie in mechanische, und demgemäss sind die wirklich zu erzielenden Geschwindigkeiten nur ein Bruchteil der berechneten.

4. Die bei der Auflösung des Salpeters in Wasser gebundene Wärmemenge hängt sehr beträchtlich von der Wassermenge, und auch von der Temperatur ab. Graham[2]) hat zuerst diese Thatsache festgestellt; später ist sie eingehender von Person,[3]) Favre[4]) und Winkel-

[1]) Th. U. III, 188. [2]) A. ch. ph. (3) 13, 191. 1845.
[3]) A. ch. ph. (3) 33, 448. 1851. [4]) C. r. 51, 316. 1860.

mann[1]) untersucht worden. Die Messungen der letzteren sind die ausführlichsten, doch lassen sich aus ihnen bestimmte Ergebnisse ebensowenig ableiten, wie aus den entsprechenden Messungen von Chlorkalium, so dass ich auf die Mitteilungen von Einzelheiten verzichte.

s. Kohlensaures Kali.

1. Die spezifische Wärme ist 0·2162, die Atomwärme daher 0·299 *K*.

2. Die Neutralisation von Kali mit gelöster Kohlensäure giebt nach Berthelot[2]) 202 *K*, würde also für gasförmige 261 *K* betragen. Favre und Silbermann[3]) haben mittelst des Quecksilbercalorimeters 269 *K* gefunden. Thomsen hat diese Reaktion nicht untersucht; die analoge mit Natron gab mit gasförmiger Kohlensäure 261 *K*, also denselben Wert welchen Berthelot mit Kali fand, entsprechend der allgemeinen Thatsache, dass beide Basen mit den Säuren sehr annähernd gleiche Neutralisationswärme liefern.

Wir haben also

$$2\,\mathrm{K\,OH\,Aq} + CO^2 = \mathrm{K^2\,O^2\,CO.Aq} + 261\,K.$$

Die Lösungswärme des kohlensauren Kalis ist positiv, sie ist von Berthelot[4]) zu 65·4 *K*, von Thomsen[5]) zu 64·9 bestimmt worden; man kann somit in runder Zahl 65 *K* annehmen. Hieraus und den übrigen erforderlichen Daten folgt die Bildungswärme des festen Kaliumcarbonats

$$2\,\mathbf{K} + \mathbf{C} + 3\,O = \mathbf{K^2\,CO^3} + 2811\,K.$$

3. Das kohlensaure Kali krystallisiert auch wasserhaltig nach der Formel $2\,\mathrm{K^2\,O^2\,CO} + 3\,\mathrm{H^2\,O}$. Die Lösungswärme dieses Salzes ist von Berthelot (l. c.) und Thomsen (l. c.) bestimmt worden; der erstere fand $-\,2{\cdot}4\,K$, der letztere $-\,3{\cdot}8\,K$. Thomsen untersuchte ferner ein durch Entwässern dieses Salzes gewonnenes Hydrat $2\,\mathrm{K^2\,O^4\,CO} + \mathrm{H^2\,O}$ und fand dafür die Lösungswärme $2 \times 42{\cdot}8\,K$.

Man kann diese Messungen zur Beantwortung der Frage benutzen, ob die drei Wasseratome bei ihrer Verbindung mit dem Salze gleiche oder verschiedene Wärmemengen geben.

Da die Lösungswärmen betragen

$$2\,\mathbf{K^2\,O^2\,CO} + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{K^2\,O^2\,CO\,Aq} + 130\,\mathrm{K}$$
$$2\,\mathbf{K^2\,O^2\,CO.H^2\,O} + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{K^2\,O^2\,CO\,Aq} + 86\,K$$
$$2\,\mathbf{K^2\,O^2\,CO.3\,H^2\,O} + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{K^2\,O^2\,CO\,Aq} - 7\,K$$

---

[1]) Pogg. 149, 1. 1873. [2]) A. ch. ph. (4) 29, 469. 1873.
[3]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853. [4]) A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.
[5]) Th. U. III, 129.

so folgt $2\,K^2O^2CO + H^2O = 2\,K^2O^2CO.H^2O + 44\,K$

$$2\,K^2O^2CO + 3\,H^2O = 2\,K^2O^2CO.3\,H^2O + 137\,K.$$

Die Bindung eines Wasseratoms entwickelt also $44\,K$, die dreier Atome $137 = 3 \times 46\,K$. Die Zahlen liegen nahe genug, um den Schluss zu rechtfertigen, dass die drei Wasseratome des gewässerten kohlensauren Kalis unter gleich starker Wärmeentwicklung aufgenommen werden.

4. Bei der Auflösung des kohlensauren Kalis in verschiedenen Wassermengen zeigt sich die eigentümliche Erscheinung, dass die konzentrierte Lösung sich mit wenig Wasser unter Erwärmung, mit mehr unter Abkühlung mischt. Versuche darüber sind von Favre[1]) angestellt worden. Eine Lösung $K^2O^2CO + 7\,H^2O$ gab auf successiven Zusatz von l Atomen Wasser folgende Wärmemengen Q

l =	4	4	4	4	4	4	40	80
Q =	+ 2·8	+ 1·1	+ 0·3	— 0·1	— 0·1	— 0·2	— 0·7	— 1·1

Somit erfolgt bis zu $20\,H^2O$ eine Wärmeentwicklung, darüber hinaus eine Wärmeabsorption.

5. Aus der spezifischen Wärme der Lösungen lässt sich berechnen, dass das gewässerte Salz bei etwa 25° sich ohne Wärmetönung und darüber mit positiver in Wasser lösen muss; Berthelot hat[2]) sich davon durch eigene Versuche überzeugt.

t. Saures kohlensaures Kali.

Berthelot[3]) fand, dass die Verbindung von einem Äquivalent Kali mit zwei Äquivalenten Kohlensäure $110\,K$ giebt, wenn die Kohlensäure vorher in Wasser gelöst war. Da ein Äquivalent Kohlensäure $101\,K$ giebt, so bringt die Wirkung des zweiten Äquivalents der Säure nur $9\,K$ hervor. Umgekehrt würde ein zweites Äquivalent Kali, auf die Lösung des Bikarbonats wirkend, $92\,K$ entwickeln. Die letztere Reaktion ist von Favre und Silbermann[4]) im Quecksilbercalorimeter gemessen worden und hat $96\,K$ ergeben.

Somit ist

$$K\,OH\,Aq + CO^2\,Aq = K\,H\,CO^3\,Aq + 110\,K.$$

Die Lösungswärme des Salzes ist von Favre und Silbermann und Berthelot[5]) gemessen worden. Der letztere erhielt $-53\,K$. Damit wird die Bildungswärme des Bikarbonats aus den Elementen

$$K + H + C + 3\,O = K\,H\,CO^3 + 2356\,K.$$

---

[1]) C. r. 51, 361. 1860. [2]) A. ch. ph. (5) 3, 30. 1875.
[3]) A. ch. ph. (4) 29, 469. 1873. [4]) A. ch. ph. (3) 37, 425. 1853.
[5]) A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.

Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen leicht in normales Karbonat, Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung

$$2\,KHCO^3 = K^2CO^3 + H^2O + CO^2.$$

Bildet man die Summen der beiderseitigen Bildungswärmen, so ergiebt sich links 4772 *K*, rechts 4465 *K*; die Zersetzung erfolgt also unter einem Wärmeverbrauch von 307 *K*, zu dem noch die latente Wärme des Wasserdampfes, 97 *K* zu rechnen ist.

§ 2. Natrium und seine Verbindungen.

a. Natrium.

Regnault giebt für die spezifische Wärme des Metalls bei — 14° Mitteltemperatur 0·293, woraus die Atomwärme 0·067 *K* folgt.

b. Natron.

1. Ebenso wie das Kalium ist auch das Natrium von Woods[1]) und Favre und Silbermann[2]) in Bezug auf seine Reaktion mit Wasser untersucht worden. Der erste erhielt, auf unsere Einheiten bezogen, 393 *K*, die anderen 450 *K*. Endlich hat J. Thomsen[3]) in ähnlicher Weise wie das Kalium auch das Natrium mit Wasser behandelt und nach Zufügung der latenten Wärme des mit dem Wasserstoff weggeführten Wasserdampfes erhalten

$$\mathbf{Na} + Aq = NaOH\,Aq + H + 434\,K$$

woraus wie oben

$$\mathbf{Na} + O + H + Aq = NaOH\,Aq + 1118\,K.$$

Die Lösungswärme des festen Hydroxyds in Wasser ist von Berthelot[4]) zu 98 *K*, von Thomsen[5]) sehr nahe gleich, zu 99 *K* bestimmt worden. Thomsens Präparat enthielt noch etwa ein Prozent Wasser, welches durch Schmelzen nicht auszutreiben war; der Wert ist daher vermutlich noch etwas zu klein. Man erhält

$$\mathbf{Na} + O + H = \mathbf{NaOH} + 1019\,K.$$

2. Die Verdünnung konzentrierter Natronlaugen ist von Thomsen,[6]) Berthelot[7]) und Sabatier[8]) untersucht worden, doch mit so abweichenden Ergebnissen, dass ich von deren Mitteilung abstehe. Zuverlässiger,

---

[1]) Phil. Mag. (4) 4, 377. 1852. [2]) A. ch. ph. (3) 37, 444. 1853.
[3]) J. pr. Ch. 11, 238. 1875. [4]) A. ch. ph. (5) 4, 521. 1875.
[5]) Th. U. III, 230. [6]) Pogg. 90, 261. 1853.
[7]) A. ch. ph. (5) 45, 13. 1875. [8]) A. ch. ph. (5) 22, 14. 1881.

als diese Zahlen sind die jüngst von Thomsen[1]) veröffentlichten. Dieselben beziehen sich auf die Reaktion $NaOH.nH^2O + mH^2O$, wo n + m nicht nur, wie beim Kali, = 200 ist, sondern auch kleinere Werte annimmt. Die Gesamtheit der Versuche ist in folgender Tabelle enthalten

	n + m							
	5	7	9	20	25	50	100	200
n = 3	21·3 *K*	28·9 *K*	30·1 *K*	32·8 *K*	32·6 *K*	31·1 *K*	30·0 *K*	29·4 *K*
5	— „	7·6 „	9·6 „	11·5 „	11·3 „	9·8 „	8·7 „	8·1 „
7	— „	— „	2·0 „	3·9 „	3·7 „	2·2 „	1·1 „	0·5 „
9	— „	— „	— „	1·9 „	1·7 „	0·2 „	—0·9 „	—1·5 „
20	— „	— „	— „	— „	—0·2 „	—1·7 „	—2·8 „	—3·4 „
25	— „	— „	— „	— „	— „	—1·5 „	—2·6 „	—3·2 „
50	— „	— „	— „	— „	— „	— „	—1·1 „	—1·7 „
100	— „	— „	— „	— „	— „	— „	— „	—0·6 „.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, verhält sich das Natron ganz eigentümlich bei steigender Verdünnung, indem die Wärmemenge nicht, wie sonst fast immer, asymptotisch einem Grenzwerte zuwächst, sondern ein Maximum erreicht, über welche hinaus eine Abnahme stattfindet, und zwar liegt das Maximum bei etwa $20H^2O$. Verfolgen wir etwa die erste Zeile, so giebt $NaOH \cdot 3H^2O$ mit 6 Wasser (n + m = 9) 30·1 *K*, mit 17 Wasser 32·8 *K*, mit 22 Wasser nur 32·6 *K*. Das Maximum ist von dem anfänglichen Wassergehalt der Natronlösung nicht abhängig, denn es liegt in derselben Vertikalkolumne. Damit steht in ursächlichem Zusammenhange, dass Lösungen, welche von vornherein zwischen 20 und 25 H^2O enthalten, bei weiterer Verdünnung eine Wärmeabsorption zeigen, und zwar folgt aus der Thatsache, dass bei $n = 20H^2O$ sich noch einige positive Werte in der Horizontalreihe zeigen, während $n = 25H^2O$ nur negative aufweist, die Lage des Maximums näher an $25H^2O$. Über die Ursache dieses Verhaltens hat sich noch nichts ermitteln lassen, doch weist Thomsen darauf hin, dass gerade bei n = 20 bis 25 die Molekularwärme der Lösung gleich der des in ihr enthaltenen Wassers ist.

An ähnliche Verhältnisse beim Kaliumkarbonat soll hier erinnert werden (vgl. S. 166).

Auch das Natriumoxyd, Na^2O, ist thermochemisch untersucht worden. Wir besitzen hierüber eine Arbeit von Beketow.[2]) Beim Auflösen in Wasser giebt dasselbe

---

[1]) Th. U. III, 84.

[2]) B. B. 12, 856. 1879 und ib. 16, 1854. 1883.

$$\mathbf{Na^2O} + \mathrm{Aq} = 2\,\mathrm{NaOH\,Aq} + 550\,K.$$

Daraus folgt $2\,\mathbf{Na} + O = \mathbf{Na^2O} + 804\,K$

und $\mathbf{Na^2O} + \mathrm{H^2O} = 2\,\mathbf{NaOH} + 352\,K.$

Beketow fand, dass die in den Lehrbüchern angegebene Darstellung des Natriumoxyds nach der Gleichung $\mathrm{NaOH} + \mathrm{Na} = \mathrm{Na^2O} + \mathrm{H}$ nicht gelingt, dass dagegen Natriumoxyd durch Wasserstoff reduziert wird: $\mathrm{Na^2O} + \mathrm{H} = \mathrm{NaOH} + \mathrm{Na}$. Letztere Reaktion ist mit einer Wärmeentwicklung von 215 K verbunden.

c. Chlornatrium.

1. Die spezifische Wärme beträgt 0·2140, die Atomwärme 0·125 K.

2. Die Bildungswärme des Chlornatriums ist ausschliesslich durch Neutralisation wässeriger Lösungen von Salzsäure und Natron bestimmt worden. Der Versuch ist von mehreren Autoren gemacht worden; die erhaltenen Zahlen sind: Favre und Silbermann[1]) 151 K, Andrews[2]) 150 K, Thomsen[3]) 137·4 K, Berthelot[4]) 136·9 K. Die letzten Zahlen, welche sich auf verdünnte Lösungen beziehen, stimmen gut überein; es ist also

$$\mathrm{NaOH\,Aq} + \mathrm{H\,Cl\,Aq} = \mathrm{Na\,Cl\,Aq} + 137\,K.$$

Da nun $\mathbf{Na} + O + H + \mathrm{Aq} = \mathrm{NaOH\,Aq} + 1118\,K$

$H + Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{H\,Cl\,Aq} + 393\,K$

$2\,H + O = \mathrm{H^2O} + 684\,K$

so folgt $\mathbf{Na} + Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{Na\,Cl\,Aq} + 964\,K.$

Der Übergang auf festes Chlornatrium wird durch die Lösungswärme desselben vermittelt. Auch diese ist vielfach gemessen worden, von Favre und Silberman, Chodnew, Thomsen, Berthelot und Winkelmann. Wir benutzen den Wert von Thomsen[6])

$$\mathbf{Na\,Cl} + \mathrm{Aq} = \mathrm{Na\,Cl\,Aq} - 11\cdot 8\,K$$

wodurch für die Bildungswärme des festen Chlornatriums sich ergiebt

$$\mathbf{Na} + Cl = \mathbf{Na\,Cl} + 976\,K.$$

3. Die Lösungswärme des Chlornatriums hängt in hohem Masse von dem Verhältniss zwischen Salz und Wasser, sowie von der Temperatur ab. Messende Versuche hierüber von grosser Ausdehnung sind von A. Winkelmann[6]) gemacht worden, aus denen ich auszüglich einige

---

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853. [2]) Pogg. 54, 218. 1841.
[3]) Pogg. 138, 65. 1869. [4]) A. ch. ph. (4) 29, 437. 1875.
[5]) Th. U. II, 184. [6]) Pogg. 149. 1. 1873.

Zahlen mitteilen will. Wenn ein Atom Kochsalz in n Atomen Wasser bei 0° gelöst wird, so erfolgen die Wärmeabsorptionen

n	Q_0	t	Q_t
n = 10·1	Q_0 = — 5·6 *K*	t = 20° 4	Q_t = — 4·7 *K*
11·2	— 6·3 „	18° 4	— 5·1 „
12·6	— 7·0 „	35° 5	— 3·9 „
14·1	— 7·9 „	16° 8	— 6·2 „
16·2	— 8·7 „	17° 2	— 6·6 „
19·0	— 9·5 „	46° 4	— 3·5 „
23·1	— 10·7 „	18° 6	— 7·9 „
33·4	— 11·8 „	47° 5	— 3·6 „
40·7	— 12·9 „	19° 3	— 9·4 „
63·0	— 14·2 „	45° 6	— 5·1 „
105·2	— 15·9 „	43° 4	— 5·1 „

Die Werte nehmen fast auf das dreifache zu.

Bei steigender Temperatur werden die Lösungswärmen immer kleiner. Ich habe in der vorstehenden Tabelle in dritter Reihe die Temperaturen verzeichnet, bei welchen sich die in vierter Reihe verzeichneten Lösungswärmen ergeben haben. Dieselben sind alle weit kleiner, als die für 0° bestimmten. Nimmt man an, was nahe mit der Wahrheit übereinstimmen wird, dass die Änderung proportional der Temperatur erfolge, so würde z. B. für $NaCl + 105{\cdot}2\,H^2O$ bei 63° 9 die Lösungswärme Null werden. Für $NaCl + 63{\cdot}0\,H^2O$ wäre diese Temperatur 71° 1, für $NaCl + 19{\cdot}0\,H^2O$ wäre sie 73° 5, sie steigt also mit abnehmender Wassermenge an.

Auch aus den früher mitgeteilten Molekularwärmen der Lösungen von Chlornatrium lässt sich diese Temperatur berechnen. Denn da die Wärmekapazität von Salz und Wasser grösser ist, als die der Lösung, so muss es eine Temperatur geben, bei welcher dieser Wärmeüberschuss den Wärmeverbrauch bei der Lösung deckt. Die Wärmekapazität von $NaCl + 100\,H^2O$ z. B. ist $12{\cdot}5 + 1800 = 1812{\cdot}5$ cal. pro Grad, die der Lösung nur 1788, der Unterschied beträgt 24·5 cal. = 0·245 *K*. Da die Lösungswärme bei 0° 15·7 *K* ausmacht, und für jeden Grad um den Unterschied der Wärmekapazitäten kleiner wird, so findet bei $\frac{15{\cdot}7}{0{\cdot}245} =$ 64°·1 die Lösungswärme Null statt. Die Zahl steht in bester Übereinstimmung mit der oben für $105{\cdot}2\,H^2O$ berechneten, 63° 9. Auch ist von Berthelot[1]) durch direckte Versuche nachgewiesen worden, dass bei Temperaturen um 80° Kochsalz sich ohne Wärmebindung in Wasser löst.

[1]) A. ch. ph. (5) 3, 30. 1875.

d. Unterchlorigsaures Natron.

Chlor wird von Natronlauge unter ziemlich starker Wärmeentwicklung absorbiert. Diese ist von Thomsen[1]) und Berthelot[2]) gemessen worden; der erste erhielt im Mittel von drei Versuchen 246 *K*, der zweite, der nur einen Versuch gemacht zu haben scheint, 253 *K*. Wir setzen

$$2\,\mathrm{NaOH\,Aq} + 2\,Cl = \mathrm{Na\,Cl\,Aq} + \mathrm{NaO\,Cl\,Aq} + 246\,K.$$

In derselben Weise wie früher (S. 156) ergiebt sich hieraus die Bildungswärme des unterchlorigsauren Natrons in wässeriger Lösung

$$\mathbf{Na} + O + Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{NaO\,Cl\,Aq} + 834\,K.$$

Da die Bildungswärme des gelösten Chlornatriums 964 *K* beträgt, so folgt, dass das Sauerstoffatom des unterchlorigsauren Natrons unter Entwicklung von 130 *K* abgegeben wird, und eine mit Hülfe dieses Salzes bewerkstelligte Oxydation für jedes Sauerstoffatom um 130 *K* mehr Wärme entwickelt, als wenn die Oxydation mit freiem Sauerstoff stattfände.

e. Chlorsaures Natron.

Die Neutralisationswärme von Chlorsäure und Natron ist von Thomsen[3]) durch Fällung von Baryumchlorat mit schwefelsaurem Natron bestimmt (vergl. S. 147) und gleich der der Salzsäure gefunden worden. Aus

$$\mathrm{NaOH\,Aq} + \mathrm{H\,O\,ClO^2\,Aq} = \mathrm{NaO\,ClO^2\,Aq} + 138\,K$$

und der von Berthelot[4]) bestimmten Lösungswärme des Natriumchlorats, — 56 *K*, folgt unter Rücksicht auf die Bildungswärme der Chlorsäure, 240 *K*, die des Natriumchlorats

$$\mathbf{Na} + Cl + 3\,O = \mathbf{Na\,O\,Cl\,O^2} + 868\,K.$$

f. Überchlorsaures Natron.

Berthelot[5]) hat die Neutralisationswärme gleich 143 *K*, die Lösungswärme gleich — 35 *K* gefunden.

g. Bromnatrium.

Die spezifische Wärme beträgt 0·1384, die Atomwärme 0·143 *K*.

---

[1]) Pogg. 151, 212. [2]) A. ch. ph. (5) 5, 337. 1875.
[3]) Pogg. 143, 354. 1871. [4]) A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.
[5]) A. ch. ph. (5) 27. 1882.

Von Favre und Silbermann,[1]) Thomsen[2]) und Berthelot[3]) ist sowohl die Neutralisations- wie die Auflösungswärme des Bromnatriums bestimmt worden. Unter Weglassung der älteren Zahlen sind die gefundenen Werte 137·5, resp. 136 und — 1·9, resp. — 2·9 *K*. Wir benutzen die Werte von Thomsen.

Aus denselben folgt in gewohnter Weise die Bildungswärme des Bromnatriums aus den Elementen

$$\mathbf{Na} + \mathrm{Br} = \mathbf{NaBr} + 858\,K.$$

Bromnatrium krystallisiert mit zwei Atomen Wasser. Für die Lösungswärme dieses Salzes fand Thomsen (l. c.) — 47 *K*, so dass die Bindung der beiden Wasseratome unter Entwicklung von 49 *K* erfolgt. Ob diese für beide Wasseratome gleich ist, wurde nicht untersucht. Favre und Valson[4]) haben die Lösungswärme + 1·1 *K* und — 49 *K* gefunden.

h. Jodnatrium.

Spezifische Wärme 0·0868, Atomwärme 0·130 *K*.

Ausser den beim Bromnatrium genannten Autoren hat noch Andrews die Neutralisationswärme von Jodwasserstoff und Natron bestimmt; der Wert kommt, wie schon bemerkt wurde, dem der anderen Haloidwasserstoffsäuren ganz nahe. Für die Lösungswärme fand Berthelot 13 *K*, Thomsen 12 *K*. Die Bildungswärme des Salzes beträgt daher

$$\mathbf{Na} + \mathbf{J} = \mathbf{NaJ} + 691\,K.$$

Das mit zwei Atomen Wasser krystallisierende Salz löst sich nach Thomsen unter Wärmeverbrauch, — 40 *K*, in Wasser auf. Die beiden Atome Krystallwasser sind also unter Austritt von 52 *K* aufgenommen. Die Zahl liegt der entsprechenden für Bromnatrium sehr nahe. Favre und Valson[5]) haben die Lösungswärmen + 18 *K* und — 57 *K* gefunden.

i. Fluornatrium.

Die Neutralisationswärme der Fluorwasserstoffsäure ist von Thomsen[6]) zu 163 *K* bestimmt worden; sie ist von allen bekannten die grösste. Ein Überschuss von Flusssäure bringt eine Wärmeabsorption von 2·9 *K* hervor. Diesen Zahlen stehen die später von Guntz für Kali gefundenen

---

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 419 u. 414. 1853.
[2]) Pogg. 138, 201. 1867 und J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.
[3]) A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.
[4]) C. r. 75, 583. 1871.
[5]) C. r. 75, 583. 1873.
[6]) Pogg. 138, 208. 1869.

sehr nahe. Guntz[1]) hat die Lösungswärme des neutralen Salzes zu — 6 *K* bestimmt, die des sauren zu — 62 *K*.

k. Schwefelnatrium und Natriumsulfhydrat.

1. Nach den Versuchen von Thomsen[2]) existieren in wässeriger Lösung die Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle nicht, sondern nur die Sulfhydrate, was schon früher von Rose für die letzteren auf anderem Wege nachgewiesen war. Demgemäss entwickelt sich bei der Einwirkung von Natron auf Natriumsulfhydrat keine erhebliche Wärmemenge. Für die Reaktion zwischen Natron und Schwefelwasserstoff fand er

$$\mathrm{NaOH\,Aq} + \mathrm{H^2S\,Aq} = \mathrm{NaHS\,Aq} + 77{\cdot}4\,K.$$

Mit der halben Menge Schwefelwasserstoff werden nur 39·0 *K* entwickelt; Berthelot[3]) fand 38·5 *K*.

Die Bildungswärme des gelösten Natriumsulfhydrats ist somit

$$\mathbf{Na} + H + \mathbf{S} + \mathrm{Aq} = \mathrm{NaHS\,Aq} + 584\,K.$$

Die Lösungswärme dieser Verbindung hat Sabatier[4]) bestimmt und + 44 *K* gefunden; die Bildungswärme im festen Zustande ist daher 540 *K*. Derselbe hat ein Hydrat, $\mathrm{NaHS.2H^2O}$, gelöst und — 15 *K* erhalten.

2. Sabatier hat gleichfalls das Natriumsulfid untersucht. Die wasserfreie, nicht ganz reine Substanz ergab die Lösungswärme + 150 *K*; daraus folgt die Bildungswärme

$$2\,\mathbf{Na} + \mathbf{S} = \mathbf{Na^2S} + 870\,K.$$

Für gelöstes Natriumsulfid ist sie 1020 *K*.

Eine Reihe verschiedener Hydrate zeigte folgende Lösungswärmen

$\mathrm{Na^2S{\cdot}9\,H^2O}$	— 167 *K*
$\mathrm{Na^2S{\cdot}5H^2O}$	— 66 *K*
$\mathrm{Na^2S{\cdot}4^1/_2\,H^2O}$	— 50 *K*.

Wie gewöhnlich werden die ersten Wasseratome unter stärkster Wärmeentwicklung gebunden.

Sabatier zeigt ferner, dass in konzentrierten Lösungen das Natriumsulfid nur teilweise in Sulfhydrat und Hydroxyd zersetzt ist, dass aber bei wachsender Verdünnung der Zerfall bald vollständig wird.

---

[1]) A. ch. ph. (6) 3, 30. 1884.
[2]) Th. U. I. 262.
[3]) A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.
[4]) A. ch. ph. (5) 22, 22. 1881.

3. Bei der Untersuchung der Polysulfide ergab sich das Resultat, dass ihre Bildungswärmen nahezu gleich, mit zunehmendem Schwefelgehalt schwach zunehmend sind. Dieselben betragen

Na^2S^2 gelöst 1034 *K*
Na^2S^3 „ 1052 *K*
Na^2S^4 „ 1070 *K*.

Da die Bildungswärme des Natriumsulfids 1020 beträgt, so sieht man, dass die Aufnahme des Schwefels mit geringer, der Menge desselben annähernd proportionaler Wärmeentwicklung erfolgt.

l. Unterschwefligsaures Natron.

Im dritten Kapitel sind bei Gelegenheit der unterschwefligen Säure bereits die wichtigsten Daten zur Bestimmung der Bildungswärme des unterschwefligsauren Natrons mitgeteilt worden.

Aus der dort gefundenen Bildungswärme der unterschwefligen Säure, 689 *K*, folgt mit Rücksicht auf die Neutralisationswärme derselben, 297 *K*, und die Lösungswärme des Salzes, welche allerdings nur an dem krystallwasserhaltigen, $Na^2S^2O^3 . 5H^2O$ zu — 114 *K* bestimmt wurde, die Bildungswärme des unterschwefligsauren Natrons

$$2\,\mathbf{Na} + 2\,\mathbf{S} + 3\,O + 5\,H^2O = \mathbf{Na^2S^2O^3 . 5H^2O} + 2652\,K.$$

Die in der Massanalyse viel angewendete Umwandlung dieses Salzes in tetrathionsaures Natron und Jodnatrium entwickelt, wie der direkte Versuch (S. 83) gezeigt hat, eine geringe Wärmemenge; nämlich 80 *K*.

m. Schwefligsaures Natron.

Die Neutralisation der schwefligen Säure mit Natron ist von Thomsen[1]) untersucht worden, derselbe fand 290 *K*. Bei Hinzufügung einer zweiten Molekel der Säure werden noch 27 *K* mehr entwickelt. De Forcrand[2]) hat (bei 8 bis 10°) 306 *K* und 27 *K* gefunden. Derselbe fand die Lösungswärme des wasserfreien Salzes, 25 *K*, die eines krystallisierten Salzes $Na^2SO^3 . 7H^2O$ — 111 *K*.

Die Bildungswärme des gelösten Salzes ist daher 2710 *K*, die des festen 2685 *K*.

Das Pyrosulfit, $Na^2S^2O^5$, löst sich mit — 52 *K* und giebt mit Natron 282 *K*, während das saure Sulfit 275 *K* giebt; es entsteht also aus jenem unter schwacher Wärmeabsorption. Trotzdem wandelt sich das saure Sulfit ebenso wie das Kalisalz durch Erwärmen der Lösung in Pyrosulfit um.

---

[1]) Pogg. 138, 510. 1869.

[2]) A. ch. ph. (6) 3, 243. 1884.

n. Unterschwefelsaures Natron.

Thomsen fand die Neutralisationswärme[1]) gleich 271 *K*, die Lösungswärme gleich — 54 *K*. Da die Bildungswärme der Unterschwefelsäure 2796 *K* beträgt, so folgt die des Natronsalzes

$$2\,\mathbf{Na} + 2\,\mathbf{S} + 6\,O = \mathbf{Na}^2\,\mathbf{S}^2\,\mathbf{O}^6 + 3989\,K.$$

Das Salz mit zwei Atomen Wasser löst sich unter ziemlich starkem Wärmeverbrauch, — 117 *K* nach Thomsen, auf, so dass die beiden Wasseratome unter Freiwerden von 63 *K* gebunden werden. Ob sie untereinander verschieden sind, ist nicht bekannt.

o. Schwefelsaures Natron.

Spezifische Wärme 0·2312, Atomwärme 0·328 *K*.

1. Die Neutralisationswärme von Natron und Schwefelsäure ist sehr oft bestimmt worden, von Favre und Silbermann, Andrews, Thomsen (1854 und 1869) und Berthelot.[2]) Thomsen[3]) erhielt

$$2\,\mathrm{NaOH\,Aq} + \mathrm{H}^2\mathrm{S\,O}^4\,\mathrm{Aq} = \mathrm{Na}^2\mathrm{S\,O}^4\,\mathrm{Aq} + 314\,K.$$

Daraus folgt die Bildungswärme

$$2\,\mathbf{Na} + \mathbf{S} + 4\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{Na}^2\mathrm{S\,O}^4\,\mathrm{Aq} + 3290\,K.$$

Die Lösungswärme des schwefelsauren Natrons zeigt eigentümliche Verhältnisse, insofern sie nicht nur von der chemischen Zusammensetzung (Wassergehalt), sondern auch vom Zustande des Salzes, ob es geschmolzen oder als staubförmiges Verwitterungsprodukt vorliegt, abhängig ist. Abgesehen von den älteren Angaben von Favre und Silbermann, Graham, Chodnew, die nicht sehr genau sind, ist zuerst der von Thomsen gegebene Wert — 0·6 *K* zu erwähnen.

Berthelot[4]) erklärte diese Zahl für unrichtig, da er in wiederholten Versuchen einen positiven Wert, etwa 6 *K*, erhalten habe. Thomsen stellte darauf fest,[5]) dass die Lösungswärme je nach dem Zustande des Salzes veränderlich ist; er fand für

geschmolzenes Natriumsulfat	+ 4·6 *K*
aus $\mathrm{Na}^2\mathrm{SO}^4 . \mathrm{H}^2\mathrm{O}$ durch Erhitzen erhaltenes	+ 2·3 „
aus verwittertem Glaubersalz unter Erhitzen erhaltenes	+ 1·7 „

Da die Lösungswärme des Natriumsulfats einen kleinen positiven Wert hat, so lässt sich absehen, dass derselbe bei niederen Tempera-

[1]) Pogg. 138, 512.
[2]) A. ch. ph. (4) 29, 437. 1873.
[3]) Pogg. 138, 65. 1869.
[4]) A. ch. ph. (5) 4, 28. 1875.
[5]) ib. (5) 14, 445. 1878.

turen durch Null in einen negativen übergehen muss, denn die Molekularwärme der Lösung ist wie gewöhnlich kleiner als die von Salz und Wasser. Für die Lösung $Na^2SO^4 + 200H^2O$ giebt Thomsen 3574, während die getrennten Bestandteile $3600 + 33 = 3633$ ergeben; der Unterschied ist 59 cal. oder $0 \cdot 59\,K$ pro Grad. Das geschmolzene Salz würde also, da die Lösungswärmen bei 18° bestimmt sind, bei 10°, die beiden anderen Präparate bei 14° und 15° die Lösungswärme Null haben und darunter eine negative. Berthelot hat dies durch unmittelbare Versuche auch erwiesen.

2. Das schwefelsaure Natron krystallisiert aus wässeriger Lösung bei niederen Temperaturen als Glaubersalz, $Na^2HO^4.10H^2O$, über 30° dagegen mit einem Atom Wasser, $Na^2SO^4.H^2O$. Thomsen[1]) hat die Lösungswärme von Salzproben verschiedenen Wassergehaltes bestimmt, und dabei folgende Zahlen gefunden; m sind die Atome Wasser auf ein Atom Sulfat, zufolge der Analyse.

m	Q	Q′
m = 0	Q = 4·6	Q′ = 0
0·83	— 14·5	19·1
1·10	— 20·9	25·5
1·73	— 32·4	37·0
2·35	— 43·6	48.2
5·34	— 100·2	104·8
10	— 187·6	192·2

Unter Q′ sind die Wärmemengen aufgeführt, welche bei der Aufnahme der m Wasseratome durch das wasserfreie Salz entwickelt werden.

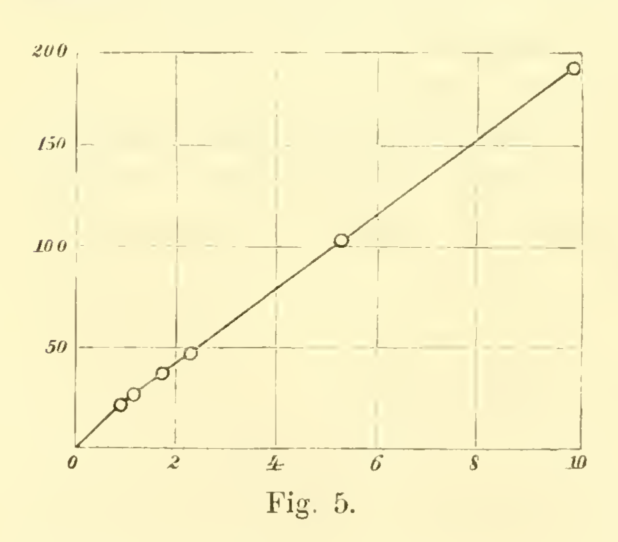


Fig. 5.

Trägt man sie als Ordinaten auf, die m als Abscissen, so erhält man eine Kurve Fig. 5, welche von $m = 1 \cdot 10$ ab nahezu geradlinig verläuft. Die Wärmetönung ist somit abgesehn vom ersten Wasseratom proportional der aufgenommenen Wassermenge, oder das zweite bis zehnte Atom werden jedes unter gleicher Energieabgabe aufgenommen. Durch Rechnung erhält man dasselbe Ergebnis. Dividiert man die Unterschiede der Wärmetönung durch die Unterschiede der Wassermenge, so kommt:

[1]) J. pr. Ch. (2) 18. 8. 1878

m	Δ m	Δ Q	Quotient
0 — 0·83	0·83	19·1	23·0
0·83 — 1·10	0·27	6·4	23·7
1·10 — 1·73	0·63	11·5	18·2
1·73 — 2·35	0·62	11·2	18·1
2·35 — 5·34	2·99	56·6	18·9
5·34 — 10·00	4·66	87·4	18·7

Zwischen m = o und m = 1·1 ist die Wärmetönung für ein Atom Wasser im Mittel 23·4, von da ab im Mittel 18·5; die Abweichungen überschreiten die Versuchsfehler nicht. Unter der wohlberechtigten Annahme, dass der Wechsel gerade bei m = 1 stattfindet, erhält man, da zwischen m = 1·1 und = 10·0 für jedes Atom Wasser 18·7 *K* entwickelt werden, für m = 1·00 Q′ = 23·6. Es entwickelt also mit wasserfreiem Natriumsulfat das erste Atom Wasser 23·6 *K*, die andern neun Atome jedes 18·7 *K*; das Wasser ist im Glaubersalz auf zweierlei Art gebunden. In der graphischen Darstellung Fig. 5 wird dasselbe Ergebnis durch Rückwärtsverlängern des geraden Teiles der Kurve bis zur Abscisse m = 1 erhalten.

p. Saures Natriumsulfat.

Weder Favre und Silbermann noch Thomsen bei seinen älteren Versuchen hatten bemerkt, dass schwefelsaures Natron und Schwefelsäure auf einander unter merklicher Wärmebindung einwirken. Erst Grahams Arbeiten stellten dies Verhalten fest und später ist es von Thomsen[1]) und Berthelot[2]) einer genaueren Untersuchung unterworfen worden. Die Einzelheiten dieser Arbeiten, die weitergehende Zwecke verfolgen, gehören an einen anderen Ort; für das gegenwärtige Bedürfnis soll nur die Reaktion zwischen gleichen Atomen beider Stoffe benutzt werden, für welche Thomsen fand

$$Na^2 SO^4 Aq + H^2 SO^4 Aq = 2NaH SO^4 Aq - 18 K.$$

Daraus folgt $NaOH Aq + H^2 S O^4 Aq = NaH S O^4 Aq + 148 K.$

Die Lösungswärme des sauren Sulfats ist nach Berthelot[3]) — 7·6 *K*, nach Thomsen[4]) — 11·9 *K*. Benutzen wir die letzte Zahl, so folgt

$$\mathbf{Na} + H + \mathbf{S} + 4\,O = \mathbf{NaH\,SO^4} + 2678\,K.$$

Auch bei der Wechselwirkung von Natriumsulfat und Schwefelsäure nach der Formel $Na^2 SO^4 + H^2 S O^4 = 2 NaH S O^4$ findet eine Wärmeentwicklung statt, und zwar 133 *K* für die angegebene Menge.

---

[1]) Pogg. 138, 65. 1869. [2]) A. ch. ph. (4) 30, 514. 1873.
[3]) A. ch. ph. (5) 4. 101. 1875. [4]) Th. U. III, 198.

q. Salpetersaures Natron.

1. Spezifische Wärme 0·2782, Atomwärme 0·236 *K*. Person bestimmte die Schmelzwärme zu — 63·0 cal. für ein Gramm; sie beträgt daher in unseren Einheiten 53·6 *K*.

2. Diejenigen Autoren, von denen die Neutralisationswärme des Natrons mit Schwefelsäure bestimmt worden ist, haben alle auch die der Salpetersäure gemessen. Indem ich auf die dort gebrachten Zitate verweise, gebe ich hier nur die Zahl von Thomsen

$$NaOH\,Aq + HNO^3\,Aq = NaNO^3\,Aq + 137\,K.$$

Auch die Lösungswärme des Salzes ist vielfach bestimmt worden, von Favre und Silbermann, Graham, Berthelot und Thomsen. Die beiden letzteren fanden —47 und —50 *K*; wir benutzen die letzte Zahl und erhalten die Bildungswärme des festen Salzes

$$\mathbf{Na} + N + 3\,O = \mathbf{NaNO^3} + 1113\,K.$$

3. Ähnliche ausgedehnte Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur und der Wassermenge auf die Lösungswärme, wie über mehrere andere Salze, hat Winkelmann[2]) auch über das Natriumnitrat ausgeführt. Der allgemeine Charakter der Ergebnisse ist derselbe, wie in früheren Fällen, und besondere Resultate sind nicht zu verzeichnen, so dass ich auf die Mitteilung der Zahlen verzichten darf. Auch einige Messungen von Favre[3]) über die Verdünnungswärme konzentrierter Lösungen brauchen nur zitiert zu werden.

r. Phosphorsaures Natron.

1. Die spezifische Wärme des krystallisierten Salzes $Na^2HPO^4.12H^2O$ ist 0·408, die des pyrophosphorsauren Natrons 0·0821, des metaphosphorsauren Natrons 0·217. Die Atomwärmen sind 1·461 *K*, 0·607 *K* und 0·221 *K*.

2. Die Neutralisationsverhältnisse von Phosphorsäure und Natron sind von Favre und Silbermann, Andrews, Thomsen, Berthelot und Luginin untersucht worden. Nach den Bestimmungen von Thomsen[4]) ist die Neutralisationswärme der drei Orthophosphate des Natriums

$$NaOH\,Aq + H^3PO^4\,Aq = NaH^2PO^4\,Aq + 148{\cdot}3\,K.$$
$$2\,NaOH\,Aq + H^3PO^4\,Aq = Na^2HPO^4\,Aq + 270{\cdot}8\,K$$
$$3\,NaOH\,Aq + H^3PO^4\,Aq = Na^3PO^4\,Aq + 340{\cdot}3\,K$$

woraus die Bildungswärme der gelösten Salze folgt

---

[1]) A. ch. ph. (3) 21, 329. 1847.
[2]) Pogg. 149, 1. 1873.
[3]) C. r. 51, 316. 1860.
[4]) Pogg. 140, 90. 1870.

$$Na + 2\,H + P + 4\,O + Aq = NaH^2PO^4\,Aq + 3638\,K$$
$$2\,Na + H + P + 4\,O + Aq = Na^2HPO^4\,Aq + 4165\,K$$
$$3\,Na + P + 4\,O + Aq = Na^3PO^4\,Aq + 4698\,K.$$

Der Übergang auf das feste Salz ist nur beim Dinatriumphosphat ausführbar, da die anderen Lösungswärmen nicht bekannt sind, während diese wiederholt bestimmt wurde. Favre und Silbermann,[1]) Chodnew[2]) und Thomsen[3]) haben sie gemessen. Der letztere fand sie gleich 56 *K*; dadurch wird

$$2\,Na + H + P + 4\,O = Na^2HPO^4 + 4109\,K.$$

Das Salz mit 12 Atomen Wasser löst sich unter Wärmebindung, — 228 *K*, auf; auch für zwischenliegende Wassergehalte hat Thomsen[4]) die Lösungswärmen bestimmt. Er fand (vgl. S. 176)

m	Q	Q′
m = 0	Q = 56·4 *K*	Q′ = 0 *K*
2·02	— 4·4 „	60·8 „
7·55	— 128·7 „	185·1 „
9·98	— 182·7 „	239·1 „
12·00	— 228·3 „	284·7 „

Eine Kurve Fig. 6 aus den Koordinaten m und Q′, d. h. den mit dem Phosphat verbundenen Wasseratomen und den Wärmemengen, unter deren Austritt sie gebunden sind, zeigt ganz dasselbe Bild, wie beim Natriumsulfat, indem bei m = 2 ein Knick, und sonst ein geradliniger Verlauf stattfindet. Auch die Rechnung zeigt dasselbe; bildet man die Quotienten der Unterschiede der Wassermengen und der Wärmeentwicklungen, so kommt

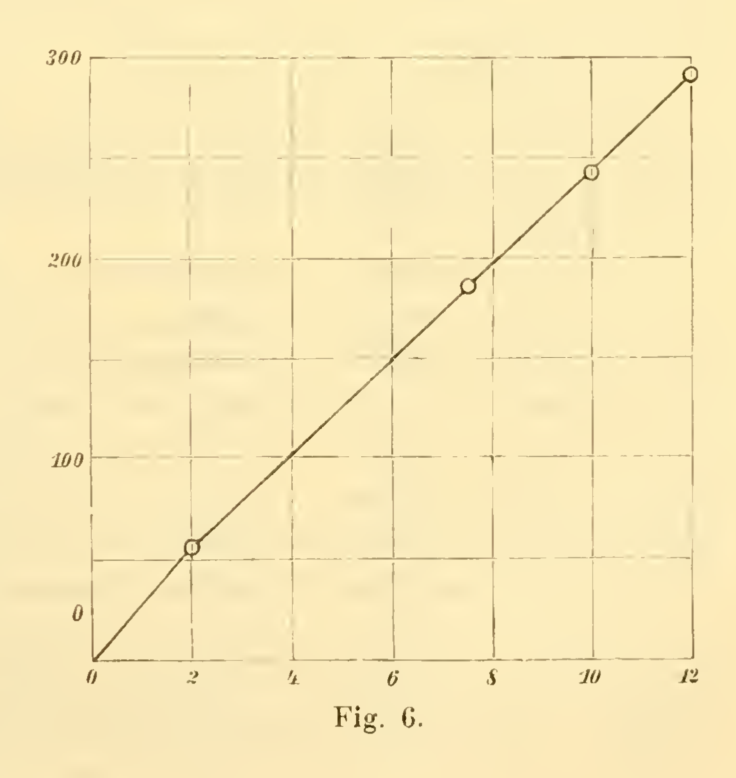


Fig. 6.

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.
[2]) J. pr. Ch. 28, 116. 1843.
[3]) J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1878.
[4]) J. pr. Ch. (2) 18, 5. 1878.

Δ m	Δ Q'	Quotient
2·02	60·8	30·1
5·53	124·3	22·5
2·43	54·0	22·2
2·02	45·6	22·6

Die drei letzten Quotienten sind als konstant zu betrachten. Zwischen m = 2·02 und m = 12·00 findet die Wärmeentwicklung 223·9 *K*, also 22·4 für jedes Atom statt; für m = 2·00 folgt daraus Q' = 60·4, also 30·2 *K* pro Atom (s. Fig. 6).

Vom Dinatriumphosphat werden also die beiden ersten Atome Wasser unter einer Wärmeentwicklung von zusammen 60·4 *K* gebunden; die folgenden zehn unter schwächerer, aber für alle Atome gleicher Wärmeentwicklung von je 22·4 *K*. Es soll ausdrücklich bemerkt werden, dass sich bei Thomsens Versuchen das bekannte Salz mit sieben Atomen Wasser nicht durch eine besondere Wärmeerscheinung erkennen lässt, obwohl die Versuche unter der Voraussetzung unternommen waren, dass dies statthaben würde.

Früher schon hatte Pfaundler[1]) die Lösungswärme des Salzes mit $10 H^2O$ und $7 H^2O$, sowie die des wasserfreien Salzes bestimmt. Die Resultate, — 225 *K*, — 11·3 *K* und 54·8 *K* stimmen recht gut mit Thomsens Zahlen.

5. Borsaures Natron.

Bereits im vorigen Kapitel sind die Versuche mitgeteilt worden (S. 140), welche Thomsen über die Neutralisation des Natrons mit Borsäure ausgeführt hat.

Ähnliche Messungen hat Berthelot[2]) gemacht. Die Neutralisationswärmen stimmen so nahe mit denen von Thomsen überein, dass ich sie nicht besonders anführe. Bemerkenswert sind aber die sehr starken Wärmetönungen beim Verdünnen der Lösungen von borsaurem Natron. Eine Lösung von $NaBO^2$ in 4 l Wasser gab beim Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser — 5·6, mit dem fünffachen — 7·8 *K*. Noch stärker sind die Wärmeabsorptionen bei den Salzen $Na^2O \cdot 2 B^2O^3$ und $Na^2O \cdot 3 B^2O^3$; mit dem fünffachen Wasservolum geben diese Lösungen — 14·5 und — 16·6 *K*.[3]) Diese Erscheinungen illustrieren thermisch die Zerlegung, welche die Borate durch Wasser erfahren, und welche 20 Jahre früher von H. Rose so eingehend studiert worden ist.

Der wasserfreie Borax löst sich nach den Messungen von Favre

[1]) B. B. 1871, 773.

[2]) A. ch. ph. (4) 29, 463. 1873.

[3]) Bezogen auf ein Äquivalent Natron.

und Valson[1]) mit $+204\,K$, der krystallisierte mit $10\,H^2O$ mit $-314\,K$ in Wasser auf. Thomsen hat für den letzten Körper nur $-259\,K$ gefunden.

t. Kohlensaures Natron.

Spezifische Wärme 0·2728, Atomwärme 0·289 *K*.

1. Thomsen[2]) bestimmte die Auflösungswärme der Kohlensäure in verdünnter Natronlösung zu 261 *K*. Berthelot[3]) fand für Kohlensäure, die zuvor in Wasser gelöst war, 205 *K*; da die Lösungswärme des Gases 59 *K* beträgt, so würde für gasförmige Säure 264 *K* kommen, nahe dem Werte von Thomsen, den wir weiter benutzen werden:

$$2\,NaOH\,Aq + CO^2 = Na^2CO^3\,Aq + 261\,K.$$

Die Lösungswärme des Natriumcarbonats ist, abgesehen von älteren Bestimmungen, von Berthelot[4]) gleich 55 *K*, von Thomsen[5]) 56 *K* gefunden worden. Aus diesen Werten lässt sich leicht die Bildungswärme des Salzes berechnen; sie ergiebt sich zu

$$2\,\mathbf{Na} + \mathbf{C} + 3\,O = \mathbf{Na}^2\mathbf{C}\,\mathbf{O}^3 + 2726\,K.$$

2. Kohlensaures Natron krystallisiert mit verschiedenen Wassermengen; am bekanntesten ist das Salz mit $10\,H^2O$, die gewöhnliche Soda, deren Lösungswärme oft bestimmt wurde. Von Interesse sind hier die Versuche von Thomsen,[6]) welche mit Salzen von stufenweise abnehmendem Wassergehalt angestellt wurden, um die Bindungswärmen der verschiedenen Wasseratome zu ermitteln. In mehrfach gebrauchter Darstellung folgen zunächst die experimentellen Werte

m =	Q =	Q′ =
*0	56·4	0
*1	21·5	33·9
*2·007	0·1	56·3
2·234	— 4·4	60·8
2·280	— 5·9	62·3
*2·965	— 19·8	76·2
*4·062	— 43·6	100·0
4·430	— 50·7	107·1
*4·889	— 63·8	120·2
5·397	— 74·9	130·3
*5·956	— 82·9	139·3
*6·955	— 106·7	163·1
*8·048	— 127·3	183·7
*8·745	— 139·4	195·8
*10·000	— 161·6	218·0

[1]) C. r. 75, 583. 1873.
[2]) Pogg. 140, 516. 1870.
[3]) A. ch. ph. (4) 29, 470. 1873.
[4]) A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.
[5]) J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1878.
[6]) J. pr. Ch. (2) 18, 10. 1878.

Die Unterschiede bilde ich nicht von einer Bestimmung zur andern, weil sie dann mehrfach zu klein ausfallen würden, sondern zwischen den mit einem Stern bezeichneten Werten, welche möglichst nahe an ganzen Zahlen liegen

m	Δ m	Δ Q'	Quotient	
1	1	33·9	33·9	
2	1·007	21·4	21·3	
3	0·958	19·9	20·8	
4	1·097	23·8	21·7	
5	0·827	20·2	24·4	2 × 21·1
6	1·067	19·1	17·7	
7	0·999	23·8	23·8	2 × 21·3
8	1·093	20·6	18·8	
9	0·737	12·1	16·4	
10	1·255	22·2	17·7	

Das erste Wasseratom wird unter Entwicklung von 33·9 *K* aufgenommen. Vom zweiten bis zum achten eingeschlossen beträgt die Wärmeentwicklung im Mittel 21·1 *K*, doch steigt sie nicht streng proportional der Wassermenge, sondern verfolgt eine eigentümliche Zickzackbewegung, die sowohl aus der Rechnung wie aus der graphischen Darstellung (Figur 7) hervorgeht. Das fünfte und siebente Atom giebt erheblich mehr Wärme aus, das sechste und achte dafür um so weniger, so dass das Mittel je zweier vom allgemeinen Mittel nicht viel abweicht. Die beiden letzten Wasseratome werden mit erheblich geringerer Wärmeentwicklung, 17·6 *K* im Mittel, gebunden.

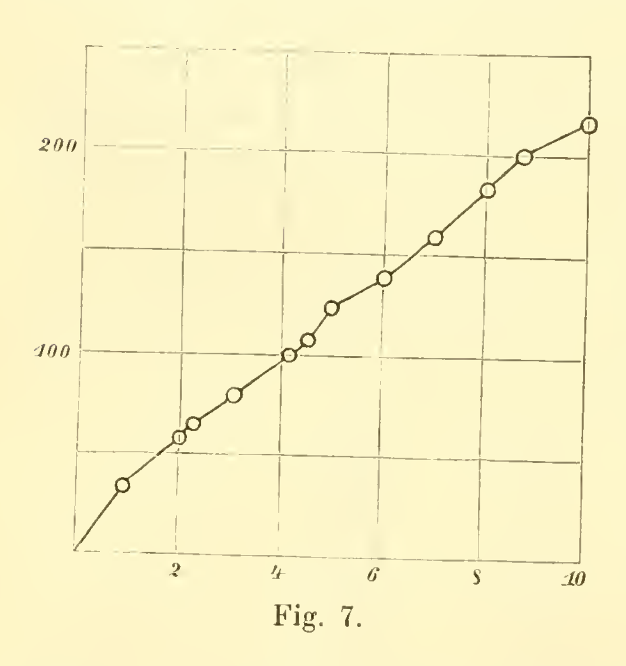


Fig. 7.

Das Verhalten des fünften bis achten Wasseratoms ist sehr merkwürdig. Aus den Zahlen würde folgen, dass beim fortlaufenden Verwittern Wasser, welches unter stärkerer Wärmeentwicklung gebunden ist, früher entweicht, als solches mit geringerer Wärmeentwicklung, ein den später zu besprechenden Beziehungen zwischen Dampfdruck und latenter Verdampfungswärme gegenüber unverständliches Verhalten.

Freilich besteht eine grosse Unsicherheit über die Beschaffenheit

der von Thomsen untersuchten Präparate. Dieselben waren durch Verwittern des Salzes mit $10\,H^2O$ erhalten worden, und man kann nicht sagen, ob sie lauter Gemenge, oder zum Teil auch einheitliche Stoffe waren. Auch muss zugegeben werden, dass zwei unter verschiedenen Umständen erhaltene Präparate von gleichem Wassergehalt verschiedene Lösungswärme zeigen können, je nachdem das Wasser verschieden von den Gemengeanteilen gebunden ist. Alle diese Fragen verdienen eine eingehende experimentelle Prüfung, bevor derartige Messungen eine ausreichende Deutung erfahren können. Versuche in dieser Richtung sind unter Pfaundlers Leitung von Hammerl[1]) begonnen worden, und haben gezeigt, dass es in der That äusserst schwer ist, wohl definierte Hydrate zu gewinnen. Endgültige Ergebnisse lassen sich nicht anführen.

u. Saures kohlensaures Natron.

Thomsen versetzte eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron mit einer äquivalenten Natronmenge und erhielt $92\,K$. Aus der früheren Gleichung

$$2\,NaOH\,Aq + CO^2 = Na^2CO^3\,Aq + 261\,K$$

und

$$NaHCO^3\,Aq + NaOH\,Aq = Na^2CO^3\,Aq + 92\,K$$

folgt

$$NaOH\,Aq + CO^2 = NaHCO^3\,Aq + 169\,K.$$

Berthelot[3]) fand für die entsprechende Reaktion mit gelöster Kohlensäure $111\,K$, also für gasförmige $170\,K$.

Die Lösungswärme ist von Berthelot zu $-43\,K$ bestimmt worden. Die Bildungswärme des festen Salzes beträgt daher

$$\mathbf{Na} + H + \mathbf{C} + 3\,O = \mathbf{NaHCO^3} + 2299\,K.$$

Das Salz wird fabrikmässig durch Überleiten von Kohlensäureanhydrid über teilweise entwässerte Soda hergestellt. Gehen wir von $Na^2CO^3 \cdot H^2O$ aus, dessen Bildungswärme sich zu $3444\,K$ beziffert, so berechnet sich leicht

$$\mathbf{Na^2CO^3 \cdot H^2O} + CO^2 = \mathbf{NaHCO^3} + 126\,K.$$

Bei der Zersetzung des Bicarbonats in der Hitze wird die entsprechende Wärmemenge verbraucht, zu der sich noch die zur Trennung des Wassers vom Carbonat erforderliche, $34\,K$, und die latente Dampfwärme des Wassers, $97\,K$, addiert.

§ 3. Ammoniumverbindungen.

Nachdem im dritten Kapitel (S. 89) die Bildungswärme des Am-

---

[1]) Wien. Monatsh. 3, 419. 1882.

[2]) Th. U. II, 159.

[3]) A. ch. ph. (4) 29, 470. 1873.

moniaks und die unmittelbar mit derselben in Beziehung stehenden Daten abgehandelt worden sind, soll hier im Anschluss an die Salze des Kaliums und Natriums das Nötige über die Ammoniumsalze zusammengestellt werden. Die Grundlagen der weiteren Rechnungen bilden die Bildungswärmen

$$N + 3H = NH^3 + 119\,K$$
$$N + 3H + \mathrm{Aq} = \mathrm{NH^3\,Aq} + 203\,K.$$

a. Chlorammonium.

Spezifische Wärme 0·373, Atomwärme 0·200 K.

1. Durch Vereinigen von Chlorwasserstoff und Ammoniak fanden Favre und Silbermann[1]) eine Wärmeentwicklung von 743·5 cal. pro Gramm, also 473 K. Die Zahl ist ziemlich viel zu hoch. Raabe[2]) hat neuerdings 445 K, der Wahrheit sehr nahe kommend, gefunden.

Sicherer ist die Ableitung der Bildungswärme durch die Neutralisation in wässeriger Lösung. Der Vorgang ist vielfach gemessen worden, schon von Hess, sodann von Andrews, Favre und Silbermann, später von Thomsen[3]) und von Berthelot.[4]) Ersterer fand 123 K, letzterer 124·5 K.

Auch die Lösungswärme weist vielfache Bestimmungen auf, Chodnew, Graham, Favre und Silbermann, Thomsen, Winkelmann und Berthelot sind hier zu nennen. Thomsen[5]) giebt — 39 K, Berthelot (l. c.) — 40 K. Die Bildungswärme wird auf Grundlage der Thomsenschen Werte

$$N + 4H + Cl = \mathrm{NH^4\,Cl} + 758\,K$$

und in wässeriger Lösung 719 K.

Die Neutralisationswärme des Chlorammoniums weist die Besonderheit auf, dass sie in Folge einer Kompensation der Wärmekapazitäten sich mit der Temperatur so gut wie gar nicht ändert. Thomsen hat das[6]) sowohl aus den Wärmekapazitäten der Lösungen abgeleitet, wie auch durch direkte Versuche bestätigt.

Über die Änderung der Lösungswärme des Chlorammoniums mit der Temperatur und der Wassermenge hat Winkelmann[7]) ausführliche Messungen gemacht, aus denen indessen sich keine einfachen Ergebnisse ableiten lassen.

---

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 420. 1853.
[2]) Rec. trav. 1, 158. 1882.
[3]) Pogg. 143, 354. 1871.
[4]) A. ch. ph. (4) 29. 440. 1872.
[5]) J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.
[6]) Th. U. I, 68.
[7]) Pogg. 149, 1. 1873.

b. Überchlorsaures Ammoniak.

Die Neutralisationswärme ist nach Berthelots[1]) Messungen 129 *K*, die Lösungswärme — 64 *K*; daraus folgt die Bildungswärme aus den Elementen zu 797 *K*. Das Salz zerfällt leicht, ist aber nicht explosiv; der Zersetzung entspricht

$$\mathbf{NH^4ClO^4} = N + Cl + 2\,H^2O + 2\,O + 383\,K,$$

wenn man das Wasser dampfförmig annimmt.

c. Bromammonium.

Die Neutralisationswärme von Bromwasserstoff und Ammoniak ist nie bestimmt worden, lässt sich aber mit grosser Sicherheit gleich der des Chlorammoniums setzen. Die Lösungswärme bestimmte Thomsen zu — 44 *K*. Man findet daraus die Bildungswärme

$$N + 4\,H + \mathrm{Br} = \mathbf{NH^4Br} + 654\,K$$

und 610 *K* in wässeriger Lösung.

d. Jodammonium.

Von Andrews liegt allerdings eine Bestimmung der Neutralisationswärme vor, sicherer aber ist die Annahme, dass dieselbe gleich der des Chlorammoniums ist. Für die Lösungswärme fand Thomsen — 35 *K*; die Bildungswärme ist 493, resp. 458 *K*.

e. Fluorammonium.

Guntz[2]) fand für die Neutralisationswärme 152 *K*; die Lösungswärme hat Favre zu — 15 *K* bestimmt.

f. Schwefelammonium.

Ammoniak bildet ebenso wie Kali und Natron in wässeriger Lösung nur ein Sulfhydrat mit der Wärmetönung nach Thomsen[3])

$$\mathrm{NH^3Aq} + \mathrm{H^2SAq} = \mathrm{NH^4.HS} + 62{\cdot}0\,K.$$

Die doppelte Ammoniakmenge giebt 63·4, also keine erhebliche Mehrentwicklung von Wärme. Berthelot[4]) fand 62 *K*.

Sabatier[5]) hat die von Fritzsche entdeckten Polysulfide des Ammoniaks untersucht, indem er sie mit Salzsäure und Jod zersetzte. Es gilt für dieselben das gleiche, was für die Polysulfide des Kaliums und Natriums gefunden wurde: die Bildungswärme ist von der Schwefelmenge nicht sehr abhängig; sie beträgt für

---

[1]) A. ch. ph. (5) 27, 218. 1882.
[2]) A. ch. ph. (6) 3, 34. 1884.
[3]) Th. U. I, 264.
[4]) A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.
[5]) A. ch. ph. (5) 22, 73. 1871.

$(NH^4)^2S^4$ 691 K
$(NH^4)^2S^5$ 695 „
$(NH^4)^2S^8$ 697 „

Auch die Lösungswärmen der drei Verbindungen sind nahezu gleich, nämlich folgeweise — 82, — 84 und — 86 K.

g. Schwefelsaures Ammoniak.

Die beim Chlorammonium genannten Autoren haben auch die Neutralisationswärme des Sulfats bestimmt, und es sollen auch hier nur die Zahlen von Thomsen und Berthelot (l. c.) angegeben werden; dieselben betragen 282 K und 291 K. Auch die Lösungswärme ist vielfältig gemessen wordən; die beiden eben genannten Autoren geben — 24 und — 26 K. Die Bildungswärme wird darnach

$$2N + 4H + S + 4O = \mathbf{N^2H^4 \cdot SO_4} + 2822\,K.$$

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Sulfat entsteht Bisulfat unter Wärmeabsorption in der Lösung. Thomsen fand

$$(NH^4)^2SO^4\,Aq + H^2SO^4\,Aq = 2\,NH^4.HSO^4\,Aq - 14\,K.$$

h. Salpetrigsaures Ammoniak.

Berthelot[1]) fällte salpetrigsauren Baryt mit schwefelsaurem Ammoniak. Die Einzelheiten des Versuchs sind leider nicht angegeben; er berechnet die Neutralisationswärme auf 91 K.

Die Lösungswärme des Salzes beträgt — 47·5 K.

Über die Bildungswärme finden sich früher (S. 93) die nötigen Angaben, da dieses Salz zur Bestimmung der Bildungswärme der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen gedient hat.

i. Salpetersaures Ammoniak.

Die Neutralisationswärme ist von Hess, Andrews, Favre und Silbermann, Thomsen und Berthelot gemessen worden; die beiden letzten fanden 123 K, resp. 126 K. Die Lösungswärme ist ebenfalls sehr oft untersucht worden; die beiden letztgenannten Autoren geben — 63 K und — 62 K. Daraus folgt die Bildungswärme

$$2N + 4H + 3O = \mathbf{NH^4 \cdot NO^3} + 880\,K.$$

Das Salz zerfällt beim Erhitzen in Stickoxydul und Wasser. Die entsprechende Wärmetönung beträgt

$$\mathbf{NH^4.NO^2} = 2H^2O + \mathbf{N^2O} + 312\,K$$

[1]) A. ch. ph. (5) 6. 1875.

ist also ziemlich hoch. Sie würde indessen um die Bildungswärme des Stickoxyduls höher sein, und 487 *K* betragen, wenn der Zerfall in Wasser, Sauerstoff und Stickstoff erfolgte.

Die Lösungswärme des in Wasser äusserst leicht löslichen Salzes ist von der Wassermenge in hohem Masse abhängig. Schon Graham hat darüber Versuche angestellt. Später sind solche von Favre[1]) und Winkelmann,[2]) zuletzt von Thomsen[3]) durchgeführt worden, ohne dass sich formulierbare Ergebnisse daraus gewinnen liessen.

k. Borsaures Ammoniak.

Als Beispiel für die Verbindung einer schwachen Säure mit einer schwachen Basis hat Berthelot[4]) das borsaure Ammoniak untersucht. Es gab eine Lösung von einem Äquivalent Ammoniak mit B^2O^3, in 4 l gelöst, 89·3 *K*. Auf Zusatz eines zweiten Äquivalents Ammoniak wurden noch 26·2 *K* entwickelt, ein drittes gab noch + 10·5 *K*. Die Lösungen zeigten beim Verdünnen starke Wärmeabsorptionen; die erste, von 4 auf 20 l verdünnt, — 21·7 *K*, eine Zahl, die die entsprechende Wärmeabsorption bei der Verdünnung des Natriumborats, — 7·8, weit übertrifft. Die Erscheinungen rühren von einer schnell vorschreitenden Zersetzung des Salzes durch das Lösungswasser her.

l. Kohlensaures Ammoniak.

Kohlensäure und Ammoniak in wässeriger Lösung geben bei der Neutralisation[5]) 53·5 *K* für gleiche Äquivalente. Ammoniumbicarbonat entwickelte mit Salzsäure zersetzt 33·2 *K*, so dass, da die Neutralisationswärme der letzteren 124·5 *K* beträgt, für die Bildung des Bicarbonats 91·3 *K* blieben; die Zahlen gelten für so verdünnte Lösungen, dass die Kohlensäure in Lösung verbleibt, für solche von halbnormaler Konzentration steigt der Wert auf 97·3 *K*. Ammoniak wirkt auf das Bicarbonat unter Entwicklung von 26·2 *K* ein, woraus für die Neutralisation zu neutralem Ammoniaksalz für zwei Äquivalente sich 130·4 *K*, also 65·2 *K* für ein Äquivalent ergeben. Der Wert ist höher, als der direkt gefundene, 53·5 *K*, doch bezieht sich jener auf eine viel grössere Verdünnung.

Eine Vermehrung der Kohlensäuremenge über das Bicarbonat hinaus bringt keine merkliche thermische Wirkung mehr hervor. Wohl aber wirkt ein Überfluss von Ammoniak. Ein Atom (gleich zwei Äquivalenten) Kohlensäure entwickelt mit

---

[1]) C. r. 51, 316. 1860. [2]) Pogg. 149, 1. 1873.
[3]) Th. U. III, 96. [4]) A. ch. ph. (4) 29, 465. 1873.
[5]) Berthelot, A. ch. ph. (4) 29, 474.

1 NH^3	97·3 *K*	110 H^2O
$1^1/_3$ „	109·4 „	146 „
2 „	123·5 „	220 „
3 „	132·4 „	330 „
4 „	136·2 „	440 „
5 „	139·2 „	550 „
6 „	140·4 „	660 „
7 „	140·7 „	770 „

In dritter Reihe sind die Wassermengen angegeben, in deren Gegenwart die Reaktion erfolgt. Man sieht, dass das neutrale Carbonat in der Lösung teilweise zersetzt ist und durch den Überschuss des Ammoniaks fortschreitend zurückgebildet wird. Unter der Annahme, dass der Unterschied der wirklichen Neutralisationswärme des Ammoniumcarbonats und des Natriumcarbonats also gleich ist dem Unterschiede der Neutralisationswärme beider Basen mit Salzsäure, berechnet Berthelot die wirkliche Neutralisationswärme des kohlensauren Ammoniaks auf 88 *K*, und vermittelt damit die Anteile von saurem und neutralem Ammoniumcarbonat sowie von freiem Ammoniak in seinen Lösungen, worauf hier nur verwiesen werden kann (l. c. 483).

§ 4. Lithium und seine Verbindungen.

a. Lithium.

Die spezifische Wärme des Lithiums ist 0·941, seine Atomwärme 0·066 *K*. Die Zahl erscheint für ein Element mit so kleinem Atomgewicht auffällig gross und verdient geprüft zu werden, um so mehr, als die Versuchsanordnung von Regnault in diesem Falle nicht viel Zutrauen erweckt.

b. Lithion.

Thomsen[1]) schloss Lithiumdrat in einen Zylinder von Platindrat und brachte diesen in das Wasser des Calorimeters. In drei Versuchen ergab sich nach Anbringung der Korrektion für den mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdampf

$$\mathbf{Li} + \mathrm{Aq} = \mathrm{Li\,OH\,Aq} + H + 491\,K.$$

Es wird also $\mathbf{Li} + O + H + \mathrm{Aq} = \mathrm{Li\,OH\,Aq} + 1174\,K.$

Die Zahl steht der entsprechenden für Kalium, 1165 *K*, nahe; auch die für Natrium, 1118 *K* ist nicht sehr weit davon entfernt.

c. Chlorlithium.

Die Bestimmung der Neutralisationswärme des Lithions mit Salzsäure von Thomsen ist bereits erwähnt worden (S. 145); sie ergab die-

[1]) J. pr. Ch. (2) 11, 233. 1875.

selbe Zahl, wie die anderen Alkalien, nämlich 138 *K.* In Bezug auf die Lösungswärme des Chlorids zeigt das Lithium, wie auch in vielen anderen Beziehungen, seine Annäherung an die Erdalkalien, denn diese ist positiv, während die der Alkalichloride stets negativ ist. Thomsen [1]) fand sie gleich 84 *K.* Hieraus berechnet sich wie gewöhnlich

$$\mathbf{Li} + Cl = \mathbf{Li\,Cl} + 938\,K.$$

Für das Bromid und Jodid kann man unbedenklich dieselben Neutralisationswärmen voraussetzen, welche das Chlorid gegeben hat, und die entsprechenden Bildungswärmen in wässeriger Lösung berechnen; sie ergeben sich zu 913 und 761 *K.* Im festen Zustande sind beide nicht untersucht worden.

d. Lithiumsulfat.

Auch für Schwefelsäure ist die Neutralisationswärme des Lithions der der übrigen Alkalien gleich (S. 145) und hat den Wert 313 *K.* Die Lösungswärme des Sulfats fand Thomsen [2]) gleich 60 *K*, so dass die Bildungswärme des Sulfats beträgt

$$2\,\mathbf{Li} + \mathbf{S} + 4\,O = \mathbf{Li^2SO^4} + 3342\,K.$$

Ferner bestimmte Thomsen die Lösungswärme des Salzes $Li^2SO^4.H^2O$ zu 34 *K*; die Bindungswärme des Krystallwassers beträgt somit 26 *K.*

e. Lithiumnitrat.

Thomsen hat die Neutralisationswärme der Salpetersäure mit Lithion nicht bestimmt; es ist indessen kein Zweifel, dass dieselbe von der der Salzsäure, 138 *K*, nicht verschieden ist. Unter dieser Voraussetzung, und unter Benutzung der gleichfalls von Thomsen [3]) bestimmten Lösungswärme des Nitrats, 3 *K*, folgt die Bildungswärme desselben

$$\mathbf{Li} + N + 3\,N = \mathbf{Li\,N\,O^3} + 1116\,K.$$

Für das Zeichen der Lösungswärme gilt gleichfalls die Bemerkung, welche beim Chlorid gemacht wurde.

§ 5. **Baryum und seine Verbindungen.**

a. Baryum.

Das Element ist in freiem Zustande nicht gut bekannt, speziell seine Wärmekapizität ist nie gemessen worden.

b. Baryt.

Die Bildungswärme der Baryumverbindungen aus ihren Elementen lässt sich nicht berechnen, da keine vom metallischen Baryum ausgehende oder zu demselben führende Reaktion thermisch gemessen wor-

[1]) J. pr. Ch. (2) 11, 233. 1875. [2]) Th. U. III, 199.
[3]) J. pr. Ch. (2) 11, 133. 1875.

den ist. Dagegen liegen mehrere Untersuchungen über die Lösungs- und Verbindungswärme des Baryumoxyds, BaO, vor.

Berthelot[1]) hat Baryumoxyd in verdünnter Salzsäure gelöst und dabei 556 *K* beobachtet. Da eine Lösung von Baryt mit Salzsäure 278 *K* giebt, so folgt die Lösungswärme des Oxyds zu 278 *K*. Dieser Wert ist von Thomsen[2]) in Zweifel gezogen worden. Das Oxyd wird bei seiner Darstellung (Glühen des Nitrats) sehr leicht kohlensäurehaltig, und da Baryumcarbonat mit Salzsäure nur etwa den zehnten Teil der Wärme entwickelt, die das Oxyd giebt, so hat eine derartige Verunreinigung einen sehr grossen Einfluss. Thomsen analysierte deshalb seine Präparate und brachte eine Korrektion wegen des Gehaltes an Carbonat an; er fand

$$\mathbf{Ba\,O} + 2H\,Cl\,Aq = Ba\,Cl^2\,Aq + 623\,K$$

und da $$Ba(OH)_2\,Aq + 2H\,Cl\,Aq = Ba\,Cl^2\,Aq + 278\,K$$

so folgt $$\mathbf{Ba\,O} + Aq = Ba(OH)_2\,Aq + 345\,K.$$

2. Baryumhydroxyd ist gleichfalls von Berthelot[3]) wie von Thomsen[4]) untersucht worden, und zwar auf demselben Wege. Der erste fand die Neutralisationswärme 380 *K*, die Lösungswärme somit 102 *K*. Thomsen nahm gleichfalls auf einen Gehalt an Carbonat Rücksicht und fand

$$\mathbf{Ba\,(OH)^2} + 2H\,Cl\,Aq = Ba\,Cl^2\,Aq + 400\,K.$$

also $$\mathbf{Ba(OH)^2} + Aq = Ba(OH)^2\,Aq + 122\,K$$

und für den Übergang des Oxyds in das Hydroxyd

$$\mathbf{BaO} + H^2O = \mathbf{Ba(OH)^2} + 223\,K.$$

3. Über den Krystallwassergehalt der Barytkrystalle, wie sie sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen ausscheiden, sind die Messungen und Meinungen verschieden. Berthelot[5]) fand in denselben $9\,H^2O$, während Thomsen[6]) einen Wassergehalt von $8\,H^2O$ gefunden hat. Die Lösungswärme in Salzsäure bestimmte der erstere zu 126 *K*, der zweite zu 127 *K*, also sehr nahe übereinstimmend, so dass beide Forscher offenbar denselben Stoff unter den Händen gehabt haben. Daraus ergiebt sich, wenn wir uns an die Zahlen von Thomsen halten, die Lösungswärme — 152 *K*; die Aufnahme des Krystallwassers bedingt eine Wärmeentwicklung von 275 *K*.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 532. 1875. [2]) Th. U. III, 260.
[3]) ib. [4]) ib. 262. [5]) l. c.
[6]) Th. U. III, 262.

4. Thomsens Versuche, reines, insbesondere quecksilberfreies Baryum zu calorimetrischen Versuchen darzustellen, führten zu keinem Ergebnis; quecksilberhaltiges Metall aber zu benutzen geht nicht an, da bei der Verbindung des Baryums mit dem Quecksilber sehr beträchtliche Wärmemengen entwickelt werden, wie durch Versuche mit Amalgam von verschiedenem Gehalt festgestellt wurde. Indessen gelangt man durch folgenden Vergleich[1]) zu einem ziemlich wahrscheinlichen Wert für die Oxydationswärme. Dieselbe beträgt nämlich für die dem Baryum nahe stehenden Metalle

$$\mathrm{Mg} + 2O + 2H = \mathrm{Mg(OH)^2} + 2173\,K$$
$$\mathrm{Ca} + 2O + 2H = \mathrm{Ca(OH)^2} + 2148\,K$$
$$\mathrm{Sr} + 2O + 2H = \mathrm{Sr(OH)^2} + 2145\,K.$$

Die Werte liegen alle sich sehr nahe, so dass es wahrscheinlich ist, dass auch das Baryum einen gleichen Wert zeigen wird. Diese Wahrscheinlichkeit wird noch dadurch erhöht, dass aus Versuchen mit unreinem Baryum, welche zu kleine Zahlen geben mussten, etwa 1940 K für die Bildung des Hydroxyds folgt. Setzt man somit hypothetisch mit Thomsen

$$\mathrm{Ba} + 2\,O + 2\,H = \mathrm{Ba(OH)^2} + 2149\,K$$

so folgt

$$\mathrm{Ba} + O = \mathrm{BaO} + 1242\,K$$
$$\mathrm{Ba} + O + \mathrm{H^2O} = \mathrm{Ba(OH)^2} + 1465\,K$$
$$\mathrm{Ba} + O + \mathrm{Aq} = \mathrm{Ba(OH)^2\,Aq} + 1588\,K$$
$$\mathrm{Ba} + 2\,O + 2\,H + \mathrm{Aq} = \mathrm{Ba(OH)^2\,Aq} + 2271\,K.$$

c. Baryumhyperoxyd.

1. Wasserfreies Baryumhyperoxyd, in verdünnter Salzsäure aufgelöst, entwickelt nach Berthelot[2])

$$\mathrm{BaO^2} + \mathrm{2H\,Cl\,Aq} = \mathrm{Ba\,Cl^2\,Aq} + \mathrm{H^2O^2\,Aq} + 220\,K.$$

Da Baryumoxyd 623 K mit Salzsäure giebt, und Wasserstoffhyperoxyd beim Zerfall 231 K entwickelt, so folgt

$$\mathrm{BaO} + O = \mathrm{BaO^2} + 172\,K.$$

Das Hyperoxyd bildet sich unter ziemlich starker Wärmeentwicklung. Nimmt man die hypothetische Bildungswärme des Baryumoxyds an, so ist

$$\mathrm{Ba} + 2\,O = \mathrm{BaO^2} + 1416\,K.$$

---

[1]) ib. 263.

[2]) A. ch. ph. (5) 6, 210. 1875.

2. Berthelot untersuchte ferner das Hydrat $BaO^2 \cdot 7 H^2O$. Beim Lösen in verdünnter Salzsäure gab es 35 *K*; die 7 Wasseratome sind daher mit 185 *K*, also durchschnittlich mit 26 *K* pro Atom gebunden. Ein anderes Hydrat, welches aus der Doppelverbindung mit Wasserstoffhyperoxyd entstanden war,[1] $BaO^2 \cdot H^2O$, gab mit Salzsäure 191 *K*. Die Bindungswärme dieser ersten Wassermolekel ist verhältnismässig gering, 29 *K*. Ferner wurde ein Hydrat $BaO^2 \cdot 10 H^2O$ erhalten, welches mit Salzsäure 38 *K* gab. Die Zahl kommt dem früher erwähnten mit 7 Wasser auffällig nahe. Berthelot bezweifelt daher in seiner späteren Arbeit die Existenz desselben.

Die von Schöne entdeckte Verbindung des Baryumhyperoxyds mit Wasserstoffhyperoxyd, $BaO^2 \cdot H^2O^2$, gab mit verdünnter Salzsäure 118 *K*; die Verbindung zwischen beiden Hyperoxyden erfolgt also unter Entwicklung von 102 *K*.

d. Chlorbaryum.

Spezifische Wärme 0·0896, Atomwärme 0·186 *K*.

Wenn wir die oben als wahrscheinlich dargelegte Bildungswärme des Baryumhydroxyds als richtig annehmen, so folgt aus der Neutralisations- und Lösungswärme des Chlorbaryums die Bildungswärme desselben. Erstere ist von Andrews,[2] Favre und Silberman,[3] Thomsen[4] und Berthelot,[5] letztere von denselben Autoren ausser Andrews, von Chodnew[6] und Favre und Valson[7] bestimmt worden. Thomsen fand die Neutralisationswärme 278 *K*, Berthelot 279 *K*; die Lösungswärme wurde zu 21 und 16 *K* gefunden. Wir benutzen Thomsens Zahlen und erhalten die Bildungswärme des Chlorbaryums

$$\mathbf{Ba} + 2\,Cl = \mathbf{BaCl^2} + 1947\,K.$$

2. Die Lösungswärme des Salzes mit zwei Atomen Krystallwasser ist von den genannten Autoren gleichfalls bestimmt worden. Von ihnen fand Thomsen — 48 *K*, Berthelot — 52 *K*. Thomsen hat ausserdem untersucht, ob die beiden Wasseratome mit gleicher Wärmeentwicklung gebunden werden. Aus den Messungen

m	Q	Q'
m = 0	Q = 20·7	Q' = 0
1·005	— 10·5	31·2
0·941	— 9·6	30·3
2·080	— 49·3	70·0

[1]) A. ch. ph. (5) 21, 153. 1880. [2]) Pogg. 54, 219. 1841. [3]) A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853. [4]) Pogg. 143, 354. 1871. [5]) A. ch. ph. (5) 4, 531. 1875. [6]) J. pr. Ch. 28, 116. 1843. [7]) C. r. 75, 583. 1873.

folgt unmittelbar, dass beiden Atomen verschiedene Wärmemengen entsprechen, und zwar giebt das erste 31, das zweite 39 *K* aus.

3. André[1]) untersuchte ein Oxychlorid $BaCl^2 . BaO . 8H^2O$, welches beim Auflösen in Salzsäure 197 *K* gab. Die Bildung aus $BaO, 8H^2O$ und $BaCl^2$ gäbe eine Wärmeentwicklung von 447 *K*. Die Bildung aus Barytkrystallen und wasserfreiem Chlorbaryum würde dagegen etwa — 50 *K* verbrauchen.

Die Verbindung $BaCl^2 . BaO . 3H^2O$, die man vielleicht als $BaO^2H^2 . BaCl^2 . 2H^2O$ ansehen kann, gab, auf die drei Komponenten bezogen, 334 *K* als Bildungswärme, auf Hydroxyd und Chlorbaryum mit 2 Wasser bezogen nur 61 *K*.

Chlorsaurer Baryt.

Die Neutralisationswärme ist von Thomsen durch Zersetzung des Salzes mit Schwefelsäure bestimmt worden (vgl. S. 130) und fand sich gleich 280 *K*. Die Lösungswärme hat Berthelot[2]) zu — 67 *K* festgestellt. Daraus ergiebt sich die Bildungswärme

$$Ba + 2\,Cl + 6\,O = BaCl^2O^6 + 1450\,K.$$

Wie der Vergleich mit Chlorbaryum lehrt, erfolgt die Zersetzung in Sauerstoff und Chlorbaryum unter namhafter Wärmeentwicklung.

Die Lösungswärme des Salzes mit einem Atom Krystallwasser ist nach Thomsen[3]) — 112, nach Berthelot (ib.) — 115 *K*; das Wasseratom wird also unter ziemlich starker Wärmeentwicklung, 45 resp. 48 *K* aufgenommen.

f. Überchlorsaurer Baryt.

Berthelot bestimmte die Neutralisationswärme zu $2 \times 145\,K$, die Lösungswärme zu — 18 *K*.

g. Brombaryum.

Die Neutralisationswärme des Brombaryums ist nicht bestimmt worden, doch lässt sie sich mit grösster Wahrscheinlichkeit gleich der des Chlorbaryums annehmen. Die Lösungswärme hat Thomsen[4]) gemessen; sie ist positiv und beträgt 50 *K*. Daraus ergiebt sich die Bildungswärme

$$Ba + 2Br = BaBr^2 + 1700\,K.$$

Die Lösungswärme des Salzes $BaBr^2 . 2H^2O$ fand Thomsen (ib.) gleich — 41 *K*, so dass die Bindungswärme der beiden Wasseratome 91 *K* ausmacht. Ob die der einzelnen Atome verschieden ist, was sich nach Analogie mit Chlorbaryum vermuten lässt, ist unbekannt.

---

[1]) A. ch. ph. (6) 3, 71. 1884.
[2]) A. ch. ph. (5) 4, 74. 1875.
[3]) J. pr. Ch. (2) 16, 108. 1877.
[4]) J. pr. Ch. (2) 16, 108. 1877.

h. Jodbaryum.

Zwar existiert über die Neutralisationswärme des Jodbaryums eine Angabe von Andrews,[1]) aus der sie sich zu 310 *K* berechnet, doch ist es sicher, dass man der Wahrheit viel näher kommt, wenn man sie gleich der des Chlorbaryums, 278 *K*, setzt. Die Lösungswärme des wasserfreien Jodbaryums ist nicht bestimmt worden; die des Salzes $BaJ^2 . 7 H^2O$ fand Thomsen[2]) — 68 *K*, woraus mit Sicherheit zu schliessen ist, dass das wasserfreie Salz sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser löst, da die Bindungswärme des Krystallwassers nicht unter 16 *K* für jedes Atom heruntergeht.

i. Fluorbaryum.

Die Neutralisationswärme dieses Salzes ist von Guntz[3]) untersucht, aber nicht genau bestimmt worden. Beim Zusammenbringen von Barytwasser mit verdünnter Flusssäure bleibt die Flüssigkeit einen Augenblick klar, trübt sich sodann und lässt einen Niederschlag fallen; etwa $^1/_4$ des Salzes bleibt indessen gelöst; dabei werden 348 *K* entwickelt. Die Lösungswärme konnte der Autor nicht bestimmen, weil der getrocknete Niederschlag sich in Wasser nicht auflöst; sie scheint indessen gering zu sein, denn die Wärmetönung während der Bildung des Niederschlages ist fast unmerklich.

k. Schwefelbaryum.

Baryt bildet mit Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung nur ein Sulfhydrat; dem entspricht nach Thomsen[4]) die Reaktionswärme

$$Ba(OH)^2 Aq + 2H^2S Aq = Ba(SH)^2 Aq + 157 \cdot 5\ K.$$

Ein weiterer Zusatz von Baryt bringt nur eine geringe Wirkung hervor, denn zu gleichen Atomen erfolgt

$$2BaO^2H^2 Aq + 2H^2S Aq = 2BaS Aq + 159 \cdot 4\ K$$

oder auf H^2S bezogen 79·7 *K*.

Berthelot[5]) fand für die letztere Reaktion 78 *K*.

Baryumsulfid löst sich nach Sabatier[6]) in Salzsäure mit 272 *K* auf. Unter Voraussetzung der hypothetischen Bildungswärme des Chlorids folgt die des Sulfids

$$Ba + S = BaS + 983\ K.$$

l. Schwefelsaurer Baryt.

Spezifische Wärme 0·1128, Atomwärme 0·263 *K*.

---

[1]) Pogg. 54, 219. 1841.
[2]) J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.
[3]) A. ch. ph. (6) 3. 35. 1884.
[4]) Th. U. I, 264.
[5]) A. ch. ph. (5) 4. 187. 1875.
[6]) A. ch. ph. (5) 22, 9. 1881.

Sowohl aus den älteren Versuchen von Favre und Silbermann,[1]) wie aus den neueren von Thomsen[2]) und Berthelot[3]) geht hervor, dass Baryt mit Schwefelsäure eine viel stärkere Wärmeentwicklung giebt, als die verwandten Basen; sie beträgt nach Thomsen 369, nach Berthelot 377 *K*. Es ist schon erwähnt worden, dass die Ursache des Unterschiedes darin liegt, dass sich das Sulfat unlöslich ausscheidet (S. 145).

Aus $Ba(OH)^2 . Aq + H^2 SO^4 Aq = Ba SO^4 Aq + 369 K$
folgt $Ba + S + 4 O = Ba S O^4 + 3381 K.$

Es soll hier in Erinnerung gebracht werden, dass die hypothetisch bestimmte Lösungswärme des Baryumsulfats (S. 145) 55 *K* beträgt.

Baryumsulfat geht beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron leicht in Carbonat über. Aus den Bildungswärmen findet man, dass dabei etwa 88 *K*, resp. 13 *K* frei werden, wobei freilich auf die Schmelzwärme nicht Rücksicht genommen ist. Die umgekehrte Reaktion, welche gleichfalls leicht stattfindet, wird ebensoviel Wärme verbrauchen. Die in Betracht kommenden Wärmemengen sind klein, wie das fast immer sich bei chemischen Reaktionen zeigt, die sich je nach den Mengeverhältnissen der reagierenden Stoffe in einem und im entgegengesetzten Sinne ausführen lassen.

m. Salpetrigsaurer Baryt.

Über die Neutralisations- und Lösungswärme des Baryumnitrats liegen Angaben von Berthelot[4]) vor. Darnach ist der erstere Wert 212 *K*, der letztere — 57 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme

$$\mathbf{Ba} + N + 4\,O = \mathbf{Ba\,N\,O}^4 + 1787\,K.$$

Für das Salz mit einem Atom Krystallwasser fand Berthelot (ib.) die Lösungswärme — 115 *K*, so dass die Bindungswärme des Wasseratoms 58 *K* beträgt.

n. Salpetersaurer Baryt.

Spezifische Wärme 0·1523, Atomwärme 0·398 *K*.

Andrews,[5]) Favre und Silbermann,[6]) Thomsen[7]) und Berthelot[8]) fanden übereinstimmend, dass Salpetersäure mit Baryt nahezu dieselbe Neutralisationswärme giebt, doch haben die erstgenannten den Wert selbst ziemlich unrichtig bestimmt. Thomsen fand 283 *K*, Berthelot

---

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.
[2]) Pogg. 143, 354. 1871.
[3]) A. ch. ph. (5) 6, 326. 1875.
[4]) A. ch. ph. (5) 4, 74. 1875. ib. 6, 147. 1875.
[5]) Pogg. 54, 219. 1841.
[6]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.
[7]) Pogg. 143, 354. 1871.
[8]) A. ch. ph. (5) 4. 74. 1875.

280 *K*. Die Lösungswärme fand der letztere — 93 *K*, Thomsen[1]) — 94 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme

$$\mathbf{Ba} + 2\,N + 6\,O = \mathbf{Ba\,N^2\,O^6} + 2262\,K.$$

Über die Verdünnungswärme von Baryumnitratlösungen hat Favre[2]) einige Versuche angestellt, an welche keine besonderen Bemerkungen zu knüpfen sind.

o. Phosphorsaurer Baryt.

Berthelot[3]) erhielt durch Sättigen von Phosphorsäure mit Baryt auf $2H^3PO^4$ successive 300, 500 und 608 *K* für ein, zwei und drei $Ba(OH)^2$. Für das normale Phosphat ist

$$2H^3PO^4\,Aq + 3\,BaO^2H^2\,Aq = \mathbf{Ba^3\,P^2\,O^8} + Aq + 608\,K.$$

p. Kohlensaurer Baryt.

Spezifische Wärme 0·1104, Atomwärme 0·217 *K*.

Thomsen[4]) fällte eine Lösung von Chlorbaryum mit einer solchen von kohlensaurem Natron:

$$Ba\,Cl^2\,Aq + Na^2\,CO^3\,Aq = \mathbf{Ba\,C\,O^3} + 2\,Na\,Cl\,Aq + 13\,K.$$

Da $Ba\,O^2\,H^2\,Aq + H\,Cl\,Aq = Ba\,Cl^2\,Aq + 278\,K$

$2\,Na\,OH\,Aq + CO^2 = Na^2\,CO^3 + 261\,K$

$2\,NaOH\,Aq + 2\,H\,Cl\,Aq = 2\,Na\,Cl\,Aq + 275\,K$

so folgt $BaOH\,Aq + CO^2 = \mathbf{Ba\,C\,O^3} + Aq + 277\,K$

als Neutralisationswärme von Baryt mit gasförmiger Kohlensäure, und weiter

$$\mathbf{Ba} + \mathbf{C} + 3\,O = \mathbf{Ba\,C\,O^3} + 2834\,K$$

als Bildungswärme des Baryumcarbonats aus seinen Elementen.

§ 6. **Strontium.**

a. Strontian.

1. Metallisches Strontium wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt; die Menge des gelösten Metalls ergab sich durch Messung des entwickelten Wasserstoffs. Auf diese Weise erhielt Thomsen[5]) nach Anbringung einer Korrektion wegen des mitgeführten Wasserdampfes und einer anderen, die sich auf die Anwendung einer konzentrierteren Säure als gewöhnlich bezieht

$$\mathbf{Sr} + 2\,H\,ClAq = Sr\,Cl^2\,Aq + 2\,H + 1171\,K.$$

Da nun weiter bestimmt wurde

[1]) J. pr. Ch. (2) 16, 108. 1877.
[2]) C. r. 51, 316. 1860.
[3]) A. ch. ph. (5) 17, 134. 1879.
[4]) J. pr. Ch. (2) 21, 38. 1880.
[5]) J. pr. Ch. (2) 16, 105. 1877.

$$Sr(OH)^2 Aq + 2 HCl Aq = Sr Cl^2 Aq + 276 K,$$

so folgt
$$Sr + Aq = Sr(OH)^2 Aq + 2 H + 895 K$$

woraus wie früher die Bildungswärme des gelösten Hydroxyds sich ergiebt

$$Sr + 2 H + 2 O + Aq = 2262 K.$$

2. Die Bildungswärme des Strontiumoxyds lässt sich bestimmen, wenn man dasselbe in Salzsäure auflöst. Der Versuch ist von Favre und Silbermann,[1] Berthelot[2] und Thomsen[3] ausgeführt worden und die Ergebnisse sind der Reihe nach 544, 548 und 570 *K*. Der letzte, viel grössere Wert von Thomsen findet dieselbe Erklärung und Rechtfertigung, wie beim Baryum; auch hier hat ein Gehalt an Carbonat einen sehr grossen Einfluss auf die Lösungswärme. Wir setzen

$$SrO + 2 HClAq = 2 Sr Cl^2 Aq + 570 K.$$

Wird dies von der ersten Gleichung subtrahiert, und dazu die Bildungswärme des Wassers addiert, so folgt

$$Sr + O = SrO + 1284 K.$$

Das Hydroxyd ist gleichfalls von Berthelot und Thomsen (l. c.) untersucht worden, ebenso mit etwas verschiedenen Ergebnissen. Der erste erhielt 377 *K*, Thomsen 393 *K*; derselbe führt den Unterschied gleichfalls auf Gehalt an Carbonat zurück. Aus

$$Sr(OH)^2 + 2 HCl Aq = Sr Cl^2 Aq + 393 K$$

folgt
$$Sr(OH)^2 + Aq = Sr(OH)^2 Aq + 116 K$$

als Lösungswärme des Hydroxyds. Die Hydratationswärme beträgt

$$SrO + H^2O = Sr(OH)^2 + 177 K$$

und die Bildungswärme des Hydroxyds

$$Sr + 2 O + 2 H = Sr(OH)^2 + 2145 K.$$

4. Endlich haben beide Autoren auch das krystallwasserhaltige Hydroxyd in Salzsäure aufgelöst. Berthelot nimmt wieder $9 H^2O$, Thomsen $8 H^2O$ in demselben an; das Resultat ist indessen bei beiden ganz dasselbe, 130 *K*. Die Lösungswärme des Stoffes ist daher — 146 *K* und seine Bildungswärme aus dem Hydroxyd 263 *K*.

b. Chlorstrontium.

1. Die oben mitgeteilte Bestimmung Thomsens, welche dort zur

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 436. 1853. [2]) A. ch. ph. (5) 4, 531. 1875.
[3]) Th. U. III, 257.

Berechnung der Bildungswärme des Strontians benutzt wurde, gestattet unmittelbar, die des Chlorstrontiums zu berechnen. Aus

$$Sr + 2\,HCl\,Aq = Sr\,Cl^2\,Aq + 2\,H + 1171\,K$$

folgt durch Addition von

$$2\,H + 2\,Cl + Aq = 2\,HCl\,Aq + 786\,K$$

und

$$(-)\ Sr\,Cl^2 + Aq = Sr\,Cl^2\,Aq + 111\,K$$

die Bildungswärme des Strontiumchlorids

$$Sr + 2\,Cl = Sr\,Cl^2 + 1846\,K.$$

Die Neutralisationswärme des Salzes ist von Thomsen gleich 276 K gefunden worden; Berthelot giebt 280 K an.

2. Über das wasserhaltige Salz hat Thomsen[1]) eine ausgedehnte Untersuchung ausgeführt, welche folgende Lösungswärmen ergab:

m	Q	Q'
*0	111·4	0
*1·007	58·5	52·9
1·916	23·4	88·0
*1·994	21·0	90·4
*2·977	— 3·6	115·0
*3·092	— 5·8	117·2
*4·164	— 32·2	143·6
*5·011	— 51·9	163·3
*6·000	— 75·0	186·4

m	Δ m	Δ Q'	Quotient
1	1·007	52·9	52·6
2	0·987	37·5	38·0
3	0·983	24·6	25·0
4	1·187	28·6	24·1
5	0·847	19·7	23·3
6	0·989	23·1	23·3

Die beiden ersten Wasseratome geben eine verschieden starke Wärmeentwicklung. Die der vier letzten Atome ist kleiner und annähernd gleich, doch scheint sie beim dritten und vierten Atome etwas grösser zu sein, als bei den beiden letzten (Fig. 8).

Da die Wärmetönung des zweiten Atoms annähernd das Mittel zwischen der des ersten und dritten ist, so hat Thomsen sich überzeugen wollen, ob die Änderung der Bindungswärme mit der ganzen Wassermolekel zusammenfällt. Er untersuchte zu diesem Zweck ein Salz mit

[1]) J. pr. Ch. (2) 18. 46. 1878.

1·475 Wasser und fand die Lösungswärme $Q = 39 \cdot 9$, also $Q' = 71 \cdot 5$. Es ist gegen das Salz mit $1 \cdot 994 H^2O$ $\Delta m = 0 \cdot 519$, $\Delta Q' = 18 \cdot 9$, also das Verhältnis 36·4, nicht wesentlich abweichend von dem für das ganze Wasseratom gefundenen 38·0. Gegen das wasserärmere Salz mit $1 \cdot 007 H^2O$ kommt der Quotient auf 39·8. Wenn auch Unterschiede in dem zu erwartenden Sinne bestehen, so überschreiten sie wohl nicht die Grösse der möglichen Beobachtungsfehler, deren Einfluss bei der geübten Rechnungsweise ziemlich beträchtlich ist.

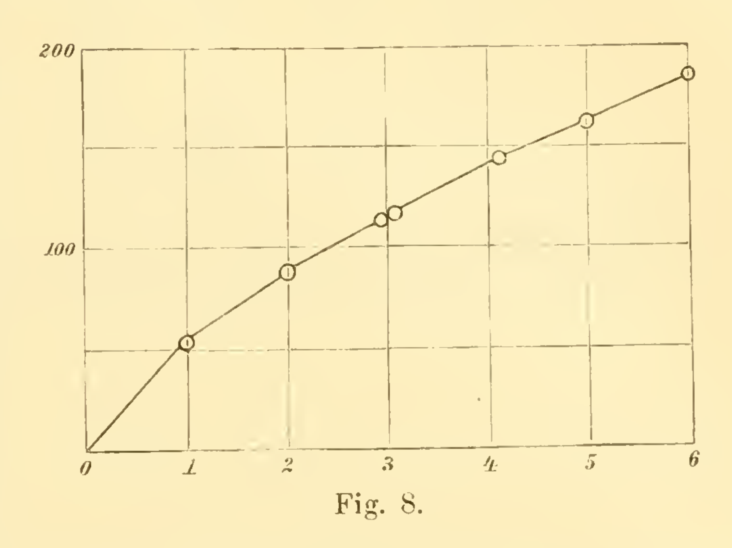


Fig. 8.

Berthelot[1]) giebt die Lösungswärme des wasserfreien Chlorstrontiums zu 110, die des sechsfach gewässerten zu — 73 *K* an; beide Werte stimmen recht gut mit denen von Thomsen. Favre und Valson[2]) finden die Werte + 110 und — 72 *K*.

3. André[3]) hat durch Auflösen des Oxychlorids $Sr Cl^2 . Sr O . 9 H^2O$ in Salzsäure 167 *K* erhalten. Für die Bildungswärme aus $Sr Cl^2 + Sr O + 9 H^2O$ folgt daraus 514 *K*, aus $Sr O . 9 H^2O + Sr Cl^2$ 74 *K*. Nach dem Trocknen hatte der Stoff die Zusammensetzung $Sr Cl^2 . Sr O^2 H^2$ und löste sich mit 393 *K* in Salzsäure; seine Bildungswärme aus den angedeuteten Komponenten ist daher 111 *K*, der Lösungswärme des wasserfreien Chlorids zufällig gleich.

c. Bromstrontium.

Eine Bestimmung der Neutralisationswärme dieses Salzes liegt nicht vor, doch kann diese unbedenklich gleich der des Chlorstrontiums gesetzt werden. Die Lösungswärme hat Thomsen bestimmt und gleich 161 *K* gefunden. Daraus ergiebt sich die Bildungswärme

$$\mathbf{Sr} + 2\,Br = \mathbf{Sr\,Br}^2 + 1577\,K.$$

Weiter hat Thomsen die Lösungswärme des Salzes $Sr Br^2 . 6 H^2O$ sowie die einer Anzahl Entwässerungsprodukte mit zwischenliegendem Salzgehalt bestimmt. Er fand

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 74. 1875.
[2]) C. r. 75, 583. 1873.
[3]) A. ch. ph. (6) 3, 76. 1884.

m	Q	Q′	Δ m	Δ Q′	Verhältnis
0	161·1	0	1·13	66·6	58·9
1·13	94·5	66·2	0·74	27·7	37·4
1·87	66·8	94·3	0·82	27·1	33·1
2·69	39·7	121·4	1·18	35·9	30·4
3·87	3·8	157·3	1·14	36·3	31·8
5·01	— 32·5	193·6	0·99	39·7	40·1
6·00	— 72·2	233·3			

Die beiden ersten Atome geben eine grössere Wärmeentwicklung, als die drei folgenden (Fig. 9). Diese sind unter sich gleich zu erachten; die etwas grössere Zahl des dritten Wasseratoms rührt daher, dass etwa $\frac{1}{6}$ des Unterschiedes Δ Q′ noch auf das zweite Wasseratom fällt. Sehr auffällig ist der letzte Wert, nach welchem dasjenige Wasseratom, welches zuerst fortgeht, mit einer Wärmeentwicklung gebunden ist, welche die aller anderen, bis auf das erste, erheblich übertrifft.

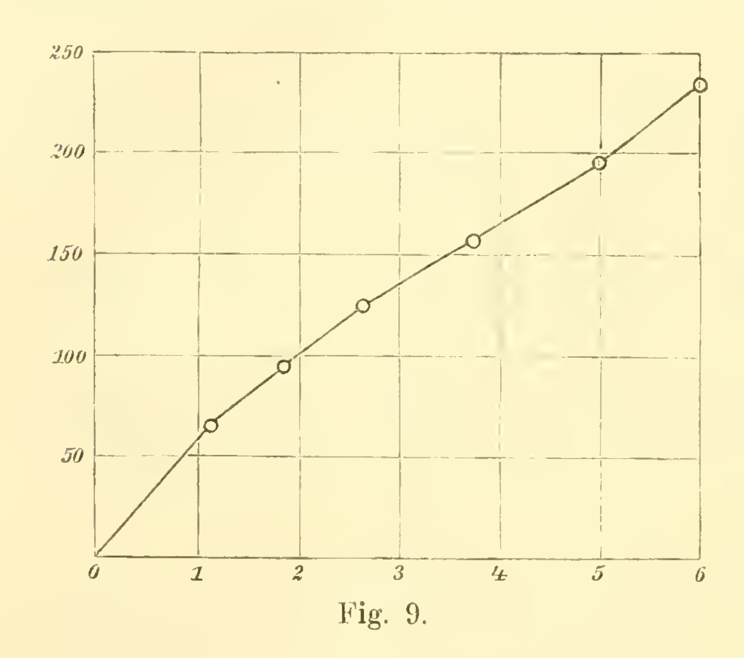


Fig. 9.

Eine solche Thatsache macht die Vermutung unabweisbar, dass hier besondere Verhältnisse vorliegen, welche noch erforscht werden müssen.

Favre und Valson[1]) finden für das wasserfreie Salz + 110 *K*, für das mit 6 H^2O 72 *K*.

d. Fluorstrontium.

Verdünnte Flusssäure und Strontianlösung geben alsbald einen Niederschlag, ohne dass erhebliche Salzmengen in Lösung bleiben; dabei beobachtete Guntz[2]) 398 *K*.

e. Schwefelstrontium.

Sabatier hat[3]) Strontiumsulfid, welches aus dem Carbonat durch Glühen im Schwefelwasserstoffatome erhalten war, in Salzsäure gelöst. Aus

[1]) C. r. 75, 583. 1873.
[2]) A. ch. ph. (6) 3, 37. 1884.
[3]) A. ch. ph. (5) 22, 59. 1881.

$$Sr S + 2 H Cl Aq = Sr Cl^2 Aq + H^2 S Aq + 270 K$$

folgt durch Einsetzung der Bildungswärme

$$Sr + S = Sr S + 974 K.$$

f. Schwefelsaurer Strontian.

Spezifische Wärme 0·1428, Atomwärme 0·262 *K*.

Thomsen hat[1]) die Neutralisationswärme des Strontiumsulfats direkt bestimmt; der Versuch ist indessen wegen der geringen Löslichkeit des Strontians einigermassen unsicher. Gefunden wurde

$$Sr O^2 H^2 Aq + H^2 SO^4 Aq + Sr S O^4 + Aq + 307 K.$$

Die Zahl ist auffällig, da sie der der löslichen Sulfate ganz nahe kommt (Kali giebt 313, Natron 314), obwohl das Strontiumsalz sich unlöslich ausscheidet. Während beim Baryt im gleichen Falle eine erheblich grössere Wärmeentwicklung eintrat, ist dieselbe hier sogar etwas kleiner. Der Schluss ist unabweisbar, dass das Strontiumsulfat bei seiner Ausscheidung aus dem Wasser entweder gar keine oder eine schwach negative Wärmetönung giebt; es würde sich demgemäss in Wasser mit geringer Wärmeentwicklung lösen.

g. Salpetersaurer Strontian.

Die Neutralisationswärme von Strontian und Salpetersäure ist durch Berthelot[2]) zu 278 *K* bestimmt worden, die Lösungswärme zu — 51 *K*. Thomsen hat den letzteren Wert zu — 46 *K* bestimmt. Die Bildungswärme des Nitrats folgt daraus

$$Sr + 2 N + 6 O = Sr N^2 O^6 + 2198 K.$$

Für ein Salz mit $4 H^2O$ giebt Thomsen die Lösungswärme — 125 *K*; Berthelot notiert das Salz mit $5 H^2O$ und giebt die Lösungswärme — 130 *K*; es handelt sich also um denselben Stoff. Favre und Valson[3]) finden die Lösungswärme — 47 und — 128 *K*.

h. Phosphorsaurer Strontian.

Bei der Sättigung von Phosphorsäure mit Strontianlösung erhielt Berthelot[4]) fast dieselben Zahlen, wie für Kalk, nämlich

$$2 H^3 P O^4 Aq + 3 Sr O^2 H^2 Aq = Sr^3 P^2 O^8 + Aq + 606 K.$$

i. Kohlensaurer Strontian.

Spezifische Wärme 0·1448, Atomwärme 0·214 *K*.

---

[1]) Pogg. 143, 354. 1871. [2]) A. ch. ph. (5) 4, 74. 1875.
[3]) C. r. 75, 583. 1873. [4]) A. ch. ph. (5) 17, 135. 1879.

Die Fällung von Chlorstrontium mit kohlensaurem Natron in wässeriger Lösung erfolgt nach Thomsen[1]) unter sehr schwacher Wärmeentwicklung:

$$Sr\,Cl^2\,Aq + Na^2\,CO^3\,Aq = Sr\,CO^3 + 2\,Na\,Cl\,Aq + 2\,K.$$

Die Bildungswärme des Salzes ist daher

$$Sr + C + 3\,O + Sr\,C\,O^3 + 2812\,K.$$

§ 7. Calcium und seine Verbindungen.

a. Calcium.

Spezifische Wärme 0·170, Atomwärme 0·068 *K*.

b. Kalk.

1. Die Wärmemenge, welche sich bei der Zersetzung der Salzsäure durch Calcium entwickelt, ist von Thomsen[2]) in derselben Weise bestimmt worden, die beim Strontium angegeben worden; zur Bestimmung des gelösten Metalls wurde die Messung des entwickelten Wasserstoffs benutzt. Es wurde erhalten

$$Ca + 2\,H\,Cl Aq = Ca\,Cl^2\,Aq + 2\,H + 1086\,K.$$

Die Bildungswärme des Oxyds und Hydroxyds erhält man hieraus, wenn man die Lösungswärme derselben in verdünnter Salzsäure bestimmt. Der Versuch ist von Andrews,[3]) Favre und Silbermann,[4]) Berthelot[5]) und Thomsen[6]) gemacht. Berthelot fand 461 *K*, Thomsen 460 *K*.

Da somit $CaO + 2\,H\,Cl\,Aq = Ca\,Cl^2\,Aq + 460\,K$

ist, so folgt mit Rücksicht auf die erste Gleichung und die Bildungswärme des Wassers, die Bildungswärme des Calciumoxyds

$$Ca + O = CaO = 1310\,K.$$

2. Die Bildungswärme des Hydroxyds lässt sich durch einen analogen Versuch bestimmen, der von denselben Autoren ausser Andrews ausgeführt worden ist. Berthelot fand für die Lösung des Hydroxyds in Salzsäure 310 *K*, Thomsen 305 *K*.

Aus $Ca\,O^2\,H^2 + 2\,H\,Cl = Ca\,Cl^2\,Aq + 305\,K$

folgt $CaO + H^2\,O + Ca\,O^2\,H^2 + 155\,K$

als Hydratationswärme des Calciumoxyds. Hess[7]) hat durch einen direkten Versuch 134 *K* gefunden; vermutlich ist die Verbindung unvollständig gewesen.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 21, 38. 1880. [2]) J. pr. Ch. (2) 16, 97. 1877. [3]) Pogg. 54, 220. 1841. [4]) A. ch. ph. (3) 37, 434. 1853. [5]) A. ch. ph. (5) 4, 531. 1875. [6]) Th. U. III, 247. [7]) Pogg. 50, 401. 1840.

Die Bildungswärme des Hydroxyds aus den Elementen wird

$$\mathrm{Ca} + 2\,O + 2\,H = \mathrm{CaO^2H^2} + 2149\,K,$$

aus Calcium, Sauerstoff und Wasser

$$\mathrm{Ca} + O + \mathrm{H^2O} = \mathrm{CaO^2H^2} + 1465\,K.$$

Die Lösungswärme des Kalks in Wasser hat Berthelot (l. c.) zu $+ 30\,K$ bestimmt.

c. Chlorcalcium.

Spezifische Wärme 0·1642, Atomwärme 0·182 K.

1. Aus dem Versuch von Thomsen über die Auflösung des Calciums lässt sich die Bildungswärme des Chlorcalciums leicht finden, indem man die von 2 H Cl Aq dazu addiert; davon muss noch die Lösungswärme des festen Salzes subtrahiert werden. Letztere ist von Thomsen[1]) zu $+ 174\,K$ bestimmt worden, woraus folgt

$$\mathrm{Ca} + 2\,Cl = \mathrm{Ca\,Cl^2} + 1698\,K.$$

2. Das Salz $\mathrm{Ca\,Cl^2 . 6\,H^2O}$ löst sich unter starker Wärmebindung in Wasser auf. Bestimmungen darüber sind von Hess,[2]) Favre und Silbermann,[3]) Favre und Valson[4]) und Thomsen (l. c.) gemacht worden. Der letztere hat gleichzeitig eine Reihe von Salzen mit geringerem Wassergehalt untersucht, doch sind die Versuche wegen der hygroskopischen Beschaffenheit der teilweise entwässerten Salze schwierig und weniger genau. Er erhielt

m	Q	Q′	Δm	ΔQ′	Verhältnis
0	174·1	0	1·67	66·1	39·6
1·67	108·0	66·1	0·31	7·6	24·5
1·98	100·4	73·7	0·77	31·1	40·2
2·75	69·3	104·8	0·74	31·8	43·0
3·49	37·5	136·6	0·27	7·8	28·9
3·76	29·7	144·4	2·31	73·1	31·6
6·07	— 43·4	217·5			

Die Resultate sind, wie man sieht, ziemlich unregelmässig und lassen keine bestimmte Schlussfolgerung zu.

3. Die Neutralisationswärme von Kalkwasser und Salzsäure ist von Thomsen direkt zu $279\,K$ bestimmt worden,[5]) doch ist der Versuch wegen der grossen Verdünnung der Lösungen unsicher und Thomsen hält den Mittelwert der entsprechenden Zahlen für Baryt, Strontian und Magnesia, 277, für der Wahrheit näher kommend. Indessen hat

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 16, 102. 1877. [2]) Pogg. 50, 401. 1840.
[3]) A. ch. ph. (3) 37, 414 1853. [4]) C. r. 75, 583. 1873.
[5]) Pogg. 143, 361. 1871.

Berthelot[1]) fast genau den gleichen Wert, 279·6 *K* gefunden, so dass man immerhin besser thut, sich an diese Zahl zu halten.

4. Isambert[2]) hat die Verbindungswärme des Chlorcalciums mit Ammoniak durch Auflösen der Verbindungen in Salzsäure ermittelt. Der Stoff $CaCl^2.2NH^3$ gab 280 *K*, $CaCl^2.4NH^3$ 486 *K*, und $CaCl^2.8NH^3$ 882 *K*; auf ein Atom Ammoniak berechnet, macht das 140, 122 und 110 *K*.

5. Ein Calciumoxychlorid ist von André[3]) untersucht worden; es entsprach der Formel $CaCl^2.3CO.16Aq$ und gab beim Auflösen in Salzsäure 634 *K*. Da Kalk beim Auflösen 460 *K* und Chlorcalcium 174 *K* giebt, so folgt die Bildungswärme aus Kalk, Chlorcalcium und Wasser zu 920 *K*. Rechnet man, was wohl richtiger ist, den Kalk als Hydroxyd, so sind $3 \times 155 = 465$ *K* abzuziehen, wonach 455 *K* bleiben.

Ein Hydrat $CaCl^2.3CaO.3H^2O$ oder wohl $CaCl^2.3(CaO^2H^2)$ gab mit Salzsäure 977 *K*, woraus in Bezug auf das Hydroxyd eine Bildungswärme von 112 *K* folgt. Eine wasserfreie Substanz, durch Zusammenschmelzen von Chlorcalcium mit Ätzkalk erhalten, gab die Bildungswärme 82 *K*.

d. Bromcalcium.

Thomsen hat die Lösungswärme des wasserfreien Bromcalciums zu 24·5 *K* bestimmt. Nimmt man an, was kaum einem Zweifel unterworfen sein kann, dass die Neutralisationswärme des Salzes gleich der des Chlorcalciums ist, so folgt die Bildungswärme

$$\mathbf{Ca} + 2Br = \mathbf{CaBr}^2 + 1409\,K.$$

Für das Salz $CaBr^2.6H^2$ fand Thomsen die Lösungswärme — 11 *K*, so dass die 6 Wasseratome zusammen 256 *K* entwickeln, oder durchschnittlich einzeln 43 *K*.

e. Jodcalcium.

Unter der gleichen Annahme, wie beim Bromcalcium, lässt sich mit Hülfe der von Thomsen zu 277 *K* bestimmten Lösungswärme des Jodcalciums die Bildungswärme desselben berechnen

$$\mathbf{Ca} + 2\,\mathbf{J} = \mathbf{Ca\,J}^2 + 1073\,K.$$

f. Fluorcalcium.

Durch Wechselwirkung von Kalkwasser und Flusssäure erhielt Guntz[4]) 372 *K*.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 531. 1875.
[2]) C. r. 86, 969. 1878.
[3]) A. ch. ph. (6) 3, 68. 1884.
[4]) A. ch. ph. (6) 3, 38. 1884.

g. Schwefelcalcium.

Ein durch Einwirkung von Schwefelwassertoff auf kohlensauren Kalk gewonnenes, sehr reines Präparat gab Sabatier[1]) beim Auflösen in verdünnter Salzsäure

$$\mathrm{Ca\,S} + 2\mathrm{H\,Cl\,Aq} = \mathrm{Ca\,Cl^2\,Aq} + \mathrm{H^2\,S\,Aq} + 263\,K.$$

Hieraus folgt die Bildungswärme

$$\mathrm{Ca} + \mathrm{S} = \mathrm{Ca\,S} + 896\,K.$$

h. Schwefelsaurer Kalk.

Spezifische Wärme 0·1966, Atomwärme 0·267 *K*. Für Gyps, $\mathrm{CaSO^4.2H^2O}$ sind die Werte 0.259, resp. 0·446 *K*.

Bei der Vermischung äquivalenter Lösungen von schwefelsaurem Natron und Chlorcalcium macht sich, wie Thomsen[2]) fand, zunächst eine geringe Wärmebindung, — 4 *K*, geltend, während die Flüssigkeit klar bleibt. Nach einigen Minuten beginnt der Gyps auszukrystallisieren, ohne dass man die geringste Änderung am Thermometer beobachten kann. Daraus folgt, dass die Lösungswärme des zweifach gewässerten Calciumsulfats gleich Null ist. Die Bildungswärme lässt sich berechnen, wenn man die Hydratationswärme des wasserfreien Salzes kennt. Diese ist von Hess[3]) und Thomsen[4]) bestimmt worden; der letztere fand

$$\mathrm{Ca\,S\,O_4} + 2\,\mathrm{H^2\,O} = \mathrm{Ca\,S\,O_4\,.2H^2\,O} + 47\,K.$$

In der Weise, wie früher ähnliche Rechnungen durchgeführt wurden, erhält man

$$\mathrm{Ca} + \mathrm{S} + 4\,O = \mathrm{CaSO^4} + 3184\,K.$$

i. Salpetersaurer Kalk.

Über die Neutralisationswärme des Kalks mit Salpetersäure existiert nur eine mit dem Quecksilbercalorimeter erhaltene, also unzuverlässige Angabe von Favre und Silbermann,[5]) aus der sich indessen entnehmen lässt, dass sie mit der der Salzsäure übereinstimmt. Setzen wir daher

$$\mathrm{CaO} + 2\,\mathrm{H\,N\,O^3\,Aq} = \mathrm{Ca\,N^2\,O^6\,Aq} + 460\,K$$

und benutzen die von Thomsen[6]) gemessene Lösungswärme des Nitrats, + 40 *K*, so folgt

$$\mathrm{Ca} + 2\,N + 6\,O = \mathrm{Ca\,N^2\,O^6} + 2026\,K.$$

Die Lösungswärme des Salzes $\mathrm{Ca\,N^2\,O^6.\,4\,H^2\,O}$ beträgt — 72 *K*, so

---

[1]) A. ch. ph. (5) 22. 1881.
[2]) Pogg. 143, 376. 1871.
[3]) Pogg. 50, 401. 1840.
[4]) Th. U. III, 249.
[5]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.
[6]) J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1878.

dass die Bindungswärme der 4 Atome Wasser 112 oder im Durchschnitt pro Atom 28 *K* ausmacht.

Favre und Valson[1]) haben die Lösungswärmen + 40 und − 81 *K* gefunden.

k. Phosphorsaurer Kalk.

Auch für die Fällung der Phosphorsäure mit Kalkwasser wurden von Berthelot[2]) gleiche Zahlen erhalten, wie für Baryt und Strontian, nämlich 296, 490 und 608 *K* für je 1, 2 oder 3 CaO^2H^2 auf $2\,H^3PO^4$.

l. Kohlensaurer Kalk.

1. Die spezifische Wärme ist 0·2085, die Atomwärme 0·209 *K*. Arragonit und Kalkspat zeigen keinen Unterschied derselben.

2. Favre und Silbermann[3]) zerlegten im Verbrennungscalorimeter Kalkspat durch die Hitze verbrennender Kohle und fanden, dass für 1 g Kalkspat 308 cal. verbraucht wurden. Es ist demnach

$$CaCO^3 = CaO + CO^2 - 308\,K.$$

Die Zahl ist ziemlich unsicher, da sie als kleiner Unterschied grosser Werte gefunden wurde, und alle Versuchsfehler enthält.

Ein zuverlässigerer Wert folgt aus den Untersuchungen von Thomsen über die Fällung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Natron.[4]) Er fand

$$CaCl^2Aq + Na^2CO^3Aq = CaCO^3 + 2\,NaClAq - 21\,K$$

woraus in früher gezeigter Weise folgt

$$Ca + C + 3\,O = CaCO^3 + 2704\,K.$$

Die Wärmetönung erfolgt in zwei Phasen, indem der ursprüngliche amorphe Niederschlag sich unter Wärmebindung in Krystalle (Kalkspat) verwandelt. Die obige Zahl bezieht sich auf den krystallinischen Zustand.

Der Zersetzungsgleichung $CaCO^3 = CaO + CO^2$ entspricht, wie sich aus den Bildungswärmen leicht ergiebt, ein Wärmeverbrauch von 425 *K*; die oben erwähnte Bestimmung von Favre und Silbermann weicht also ziemlich erheblich von der Wahrheit ab.

3. Der kohlensaure Kalk erscheint in einer heteromorphen Form als rhombischer Arragonit. Es ist bekannt, dass dieser sich bei höherer Temperatur unter Zerfallen zu einem Pulver in Kalkspat umwandelt; die hierbei frei werdende Wärme ist von Favre und Silbermann[5]) be-

[1]) C. r. 75, 583. 1873.
[2]) A. ch. ph. (5) 17, 135. 1879.
[3]) A. ch. ph. 36, 27. 1852.
[4]) J. pr. Ch. (2) 21, 38. 1880.
[5]) A. ch. ph. (3) 37. 434. 1853.

stimmt worden, indem sie den Stoff in seinen beiden Formen in Salzsäure auflösten. Arragonit gab dabei 106·3 *K*, Kalkspat 82·7 *K*, so dass der Umwandlung des ersteren in den letzteren eine Wärmeentwicklung von 23·6 *K* entspricht. Die Zahl ist allerdings mit dem Quecksilbercalorimeter erhalten, also nicht sehr genau, doch ist über ihr Zeichen kein Zweifel.

§ 8. Magnesium und seine Verbindungen.

a. Magnesium.

Die spezifische Wärme ist 0·250, die Atomwärme 0·060 *K*.

b. Magnesia.

Spezifische Wärme 0·2439, Atomwärme 0·0938 *K*.

1. Für die Auflösung des metallischen Magnesiums in Salzsäure fand Thomsen[1]) nach Anbringung der mehrerwähnten Korrektionen

$$\mathbf{Mg} + 2\mathrm{H\,ClAq} = \mathrm{Mg\,Cl^2\,Aq} + 2\,H + 1083\,K$$

woraus unter Rücksicht auf die Neutralisationswärme der Magnesia, 278 *K*, folgt

$$\mathbf{Mg} + 2\,O + 2\,H = \mathbf{Mg\,(OH)^2} + 2173\,K$$

und

$$\mathbf{Mg} + O + \mathrm{H^2\,O} = \mathbf{Mg\,(OH)^2} = 1490\,K.$$

2. Die Neutralisationswärme des Chlormagnesiums ist mehrfach bestimmt worden. Andrews[2]) hat Magnesia in Substanz in Salzsäure gelöst, Favre und Silbermann[3]) haben Chlormagnesiumlösung mit Kalilauge gefällt, Thomsen[4]) hat Lösungen von schwefelsaurer Magnesia mit Baryt und mit Chlorbaryum gefällt. Die Ergebnisse waren

$$\mathrm{Mg\,SO^4\,Aq} + \mathrm{Ba\,O^2\,H^2\,Aq} = \mathbf{Mg\,O^2\,H^2} + \mathbf{Ba\,SO^4} + 58\,K$$

$$\mathrm{Mg\,SO^4\,Aq} + \mathrm{Ba\,Cl^2\,Aq} = \mathrm{Mg\,Cl^2\,Aq} + \mathbf{Ba\,SO^4} + 56\,K.$$

Subtrahiert man, so folgt

$$\mathrm{Mg\,Cl^2\,Aq} + \mathrm{BaO^2\,H^2\,Aq} = \mathbf{Mg\,O^2\,H^2} + \mathrm{Ba\,Cl^2\,Aq} + 2\,K.$$

Die Neutralisationswärme der Magnesia mit Salzsäure ergiebt sich also nur 2 *K* grösser, als die des Baryts, wobei die erstere in gefälltem, der letztere in gelöstem Zustande vorausgesetzt ist. Aus anderen, später zu erwähnenden Versuchen folgt ein kleiner Unterschied im entgegengesetzten Sinne, so dass man mit einiger Sicherheit beide Werte gleich setzen kann:

$$\mathbf{Mg\,O^2\,H^2} + 2\mathrm{H\,ClAq} = \mathrm{Mg\,Cl^2\,Aq} + 278\,K.$$

3. Mit dem Magnesiumoxyd sind im Vergleich zum Hydroxyd keine

[1]) J. pr. Ch. (2) 11, 249. 1875.
[2]) Pogg. 54, 220. 1841.
[3]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.
[4]) Pogg. 143, 377. 1871.

Versuche angestellt worden. Dagegen hat Ditte[1]) angegeben, dass Magnesia um so mehr Wärme bei der Auflösung in verdünnter Schwefelsäure entwickle, je stärker sie vorher erhitzt wurde. Marignac[2]) zeigte alsbald, dass dieses Ergebnis irrtümlich ist; im Wassercalorimeter liess sich von derartigen Unterschieden nichts erkennen, und die von Ditte beobachteten Differenzen, 167 bis 201 *K*, müssen auf die Unzuverlässigkeit des von ihm benutzten Favreschen Quecksilbercalorimeters zurückgeführt werden. Aus diesem Grunde übergehe ich auch die von demselben Beobachter mitgeteilten Oxydationswärmen von Zink, Indium und Kadmium.

Aus Marignacs Versuchen ergiebt sich für die Auflösungswärme des Magnesiumoxyds in Schwefelsäure ungefähr 362 *K*. Da die des Hydroxyds 312 *K* beträgt, so kann man setzen

$$\mathrm{MgO} + H^2O = \mathrm{MgO^2H^2} + 50\,K.$$

c. Chlormagnesium.

Spezifische Wärme 0·1946, Atomwärme 0·185 *K*.

1. Aus dem Fundamentalversuch von Thomsen ergiebt sich, wenn man die Bildungswärme von zwei Atomen wässeriger Salzsäure hinzufügt, die des gelösten Chlormagnesiums zu 1869 *K*. Die Lösungswärme des Salzes ist von Thomsen[3]) zu 359 *K* bestimmt worden; sie ist also ungewöhnlich stark positiv. Daraus folgt die Bildungswärme des festen Chlorids

$$\mathrm{Mg} + 2\,Cl = \mathrm{MgCl^2} + 1510\,K.$$

Ferner hat Thomsen die Lösungswärme des krystallisierten Salzes $MgCl^2.6H^2O$ und die einiger Entwässerungsprodukte desselben bestimmt.[4]) Die erste ist gleichfalls positiv, 29 *K*, ein seltener Fall bei einem Salz, welches das Maximum des Krystallwassers aufgenommen hat. Die anderen teile ich nicht mit, da Thomsen selbst die Schwierigkeit der Messung und die daraus entspringende Ungenauigkeit der Zahlen hervorhebt.

2. Ein Magnesiumoxychlorid, $MgCl^2.MgO.16H^2O$, welches André[5]) untersuchte, löste sich in Salzsäure mit 22 *K*. Seine Bildungswärme aus $MgCl^2 + MgO^2H^2 + 15H^2O$ ist 414 *K*. Im Vacuum wurde das Salz $MgCl^2.MgO.6H^2O$ erhalten, das mit Salzsäure 360 *K* gab, die Bildungswärme $MgCl^2 + MgO^2H^2 + 5H^2O$ ist 274 *K*. Für $MgCl^2$.

[1]) C. r. 72, 762; ib. 73, 108. 1871. [2]) Arch. ph. nat. 41, 434 u. 42, 209. 1871.
[3]) J. pr. Ch. (2) 11, 249. 1875. [4]) J. pr. Ch. (2) 18 46. 1878.
[5]) A. ch. ph. (6) 3, 79. 1884.

$6 H^2O$ und MgO berechnet sich die Bildungswärme — 6 *K*, sie ist also fast Null.

Für ein geschmolzenes Gemenge von Chlormagnesium und Magnesia, $MgO.MgCl^2$ wurde dagegen eine Bildungswärme 154 *K* gefunden.

d. Fluormagnesium.

Guntz[1]) fällte eine Lösung von Fluorkalium mit Magnesiumsulfat und fand dafür — 17 *K*; daraus folgt die Neutralisationswärme des Fluormagnesiums zu 304 *K*. Es ist sehr auffällig, dass die Neutralisationswärme dieses Salzes merklich kleiner ist, als die des entsprechenden Kalisalzes, obwohl es sich unlöslich niederschlägt, während die Neutralisationswärmen der löslichen Kali- und Magnesiasalze sonst übereinstimmen.

e. Schwefelmagnesium.

Sabatier[2]) hat Schwefelmagnesium durch Glühen von Magnesia in Schwefelkohlenstoffdampf erhalten und in Salzsäure gelöst; es entwickelten sich 380 *K*. Daraus ergiebt sich die Bildungswärme

$$Mg + S = MgS + 776\, K.$$

Mit Wasser zersetzt sich Schwefelmagnesium ziemlich schnell. Thomsen hat[3]) gezeigt, dass man durch Wechselwirkung von Baryumsulfhydrat und Magnesiumsulfat eine wässerige Lösung von Magnesiumsulfhydrat erhält. Thermisch untersuchte er[4]) die Wechselwirkung zwischen Magnesiumsulfat und Natriumsulfhydrat, die 3·6 *K* gab, woraus folgt

$$MgO^2H^2 + 2H^2S\,Aq = MgS^2H^2\,Aq + 157\, K.$$

Die Zahl stimmt mit der für die Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser auf Baryt völlig überein.

f. Schwefelsaure Magnesia.

Spezifische Wärme 0·2216, Atomwärme 0·266 *K*.

1. Andrews[5]) bestimmte 1841 die Neutralisationswärme der Magnesia durch direktes Auflösen derselben in verdünnter Säure. Favre und Silbermann[6]) fällten Magnesiumsulfat durch Kali; Thomsen[7]) wiederholte den Versuch und benutzte auch Baryt. Die letzte Bestimmung ist bereits erwähnt worden; sie ergab 58 *K*, um welche die Neutralisationswärme des Baryumsulfats grösser ist, als die der Magnesia; diese beträgt also 311 *K*. Die Fällung mit Kali ergab — 1 *K*, und da die Neutralisationswärme des letzteren 313 *K* beträgt, so folgt

[1]) A. ch. ph. (6) 3, 39. 1884. [2]) A. ch. ph. (5) 22, 86. 1881. [3]) B. B. 3, 193. 1870. [4]) Th. U. III, 463. [5]) Pogg. 54, 220. 1841. [6]) A. ch. ph. (3) 37, 419. [7]) Pogg. 143, 377. 1871.

die der Magnesia zu 314 *K*. Als richtigen Wert mag man 312 *K* annehmen.

2. Für die Lösungswärme des wasserfreien Sulfats liegen Bestimmungen von Graham,[1] Chodnew,[2] Favre und Valson[3] und Thomsen[4]) vor, welche alle auch die wasserhaltigen Salze untersucht haben. Des Vergleichs halber seien die entsprechenden Zahlen zusammengestellt

	Graham	Chodnew	Favre u. Valson	Thomsen
$Mg\,SO^4$	175	291	203	203
$Mg\,SO^4 . H^2O$	122	196	110	133
$Mg\,SO^4 . 7\,H^2O$	— 37	— 25	— 37	— 38

Man sieht, wie gross die Fehler sind, mit welchen früher selbst so einfache Bestimmungen, wie die Lösungswärme von Salzen, behaftet waren. Aus Thomsens Zahl folgt die Bildungswärme

$$Mg + S + 4\,O = Mg\,SO^4 + 3023\,K.$$

3. Thomsen hat ausserdem eine ganze Reihe teilweise entwässerter Salze untersucht, um die Wärmetönungen, mit welchen die einzelnen Wasseratome gebunden sind, zu erfahren. Seine Zahlen sind in mehrfach benutzter Bezeichnungsweise (vgl. S. 176)

m	Q	Q'	Δm	ΔQ'	Verhältnis	
*0	202·8	0	1·043	71·0	68·1	
*1·043	131·8	71·0				
1·102	130·8	72·0	0·933	21·8	23·4	
*1·976	110·0	92·8				
2·297	101·0	101·8				55·5
2·906	76·2	126·6	1·086	34·9	32·1	
*3·062	75·1	127·7				
*3·991	43·4	159·4	0·929	31·7	34·1	
4·022	41·2	161·6				57·1
*5·056	18·9	183·9	1·065	24·5	23·0	
5·065	18·6	184·2				
5·928	0·0	202·8	0·927	19·5	21·1	
*5·983	— 0·6	203·4				57·9
6·047	— 2·2	205·0	1·017	37·4	36·8	
6·999	— 38·0	240·8				
*7·025	— 38·0	240·8				

Die für die Änderung des Wassergehaltes um ein Atom berechneten annähernden Bindungswärmen, welche in der letzten Spalte verzeichnet sind, zeigen einen sehr merkwürdigen Gang. Nachdem

[1]) J. pr. Ch. 30, 152. 1843.
[2]) J. pr. Ch. 28, 116. 1843.
[3]) C. r. 73, 1148. 1871.
[4]) J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1877.

das erste Atom Wasser mit sehr starker Wärmeentwicklung aufgenommen ist, folgt ein zweites mit sehr kleiner und dann abwechselnd zwei grössere und zwei kleinere, unter sich nahe stehende Werte; das siebente Atom zeigt wieder die grössere Zahl. Die entsprechende Kurve (Fig. 10) verläuft eigentümlich gebrochen. Thomsen vermutet, dass diesen Änderungen der Wärmetönung Änderungen der Konstitution entsprechen, und zwar so, dass die Salze mit einer unpaaren Zahl Wasseratome unter sich ähnlich konstituiert sind und verschieden von denen mit paarzahligen Wasseratomen. Doch ist die Frage noch nicht beantwortet, welche von den Entwässerungsprodukten als wirkliche chemische Individuen anzusehen sind, und welche als Gemenge, und welches schliesslich in den Gemengen die Bestandteile sind.

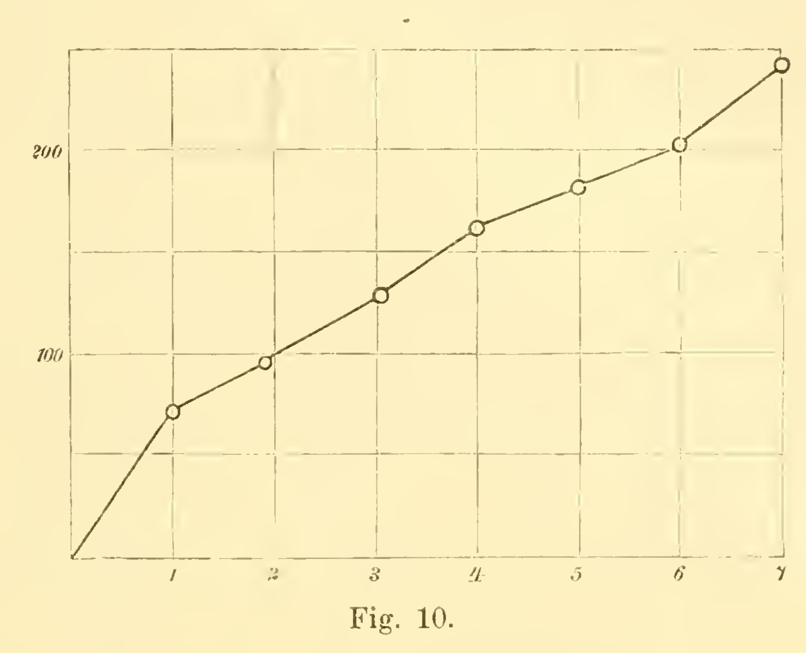


Fig. 10.

Aus der entschieden paarigen Anordnung der Wärmetönungen vermutet Thomsen ferner, dass das Krystallwasser in der Form von Doppelmolekeln, $H^4 O^2$, auftritt.

g. Schwefelsaure Kali-Magnesia.

1. Die wässerigen Lösungen der Bestandteile solcher Doppelsalze, welche keine von denen der Komponenten verschiedenen chemischen Reaktionen zeigen, mischen sich, wie zuerst von Graham gefunden wurde, ohne merkliche Wärmetönung. Es ist daher wahrscheinlich, dass sie innerhalb der Lösung in ihre Bestandteile zerfallen sind und sich erst im Augenblick der Krystallisation bilden. Dafür sprechen ausser den thermischen noch mancherlei chemische Gründe, welche später zu erörtern sind.

Zu dieser Gruppe gehört das Kaliummagnesiumsulfat und die ganze Anzahl der analogen isomorphen Verbindungen. Man kann ihre Bildungswärme aus den Komponenten berechnen, wenn man ihre Lösungswärme bestimmt, doch bleibt dabei zweifelhaft, wie das Krystallwasser in Rechnung zu ziehen ist, namentlich ob das oben genannte Salz z. B.

aus K^2SO^4 und $MgSO^4.6H^2O$ besteht, oder ob, wie Graham vermutet hat, das Kaliumsulfat ein Atom Krystallwasser substituiert, und zwar das erste, stark gebundene und erst in der Glühhitze entweichende.

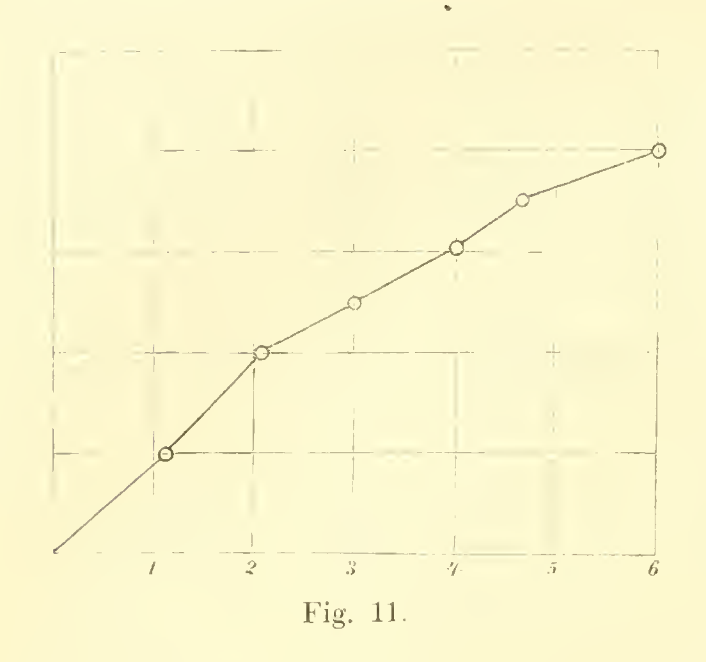


Fig. 11.

Thomsen[1]) hat die Lösungswärme des krystallisierten Salzes gleich — 100·2 gefunden. Denkt man das Salz aus $MgSO^4.6H^2O$ und K^2SO^4 entstanden, so würden bei der Verbindung beider 35 *K* frei werden, da die Lösungswärme der Einzelstoffe — 1 *K* und 64 *K*, also zusammen — 65 *K* beträgt. Nimmt man dagegen an, dass das erste, mit 70 *K* eingetretene Wasseratom ersetzt sei, so wäre die Lösungswärme des Magnesiumsulfats mit — 38 + 70 = + 32 *K* in Rechnung zu bringen, die der beiden Einzelstoffe betrüge — 33 *K* und ihre Verbindungswärme daher 67 *K*. Fragt man schliesslich, unter welcher Wärmetönung die Substitution des einen Wasseratoms im Magnesiumsulfat durch schwefelsaures Kali vor sich geht, so findet man

$$MgSO^4.7H^2O + K^2SO^4 = MgSO^4.K^2SO^4.6H^2O + H^2O - 2K.$$

Es erfolgt also der Ersatz von Wasser durch Kaliumsulfat unter sehr geringer negativer Wärmetönung.

2. Thomsen hat in derselben Weise, wie das Magnesiumsulfat auch das Doppelsalz in Bezug auf die Bindungswärme seines Krystallwassers untersucht. Die Resultate sind:

m	Q	Q'	Δm	ΔQ'	Verhältnis
*0	106·0	0·0			
0·734	70·1	35·9	1·098	50·0	45·6
*1·098	56·0	50·0	0·959	49·2	51·3
*2·057	6·8	99·2	0·989	28·6	28·9
*3·046	— 21·8	127·8	0·973	30·3	31·2
*4·019	— 52·1	158·1	0·613	17·2	28·1
*4·632	— 69·3	175·3			
5·760	— 97·1	203·1	1·368	30·9	22·6
*6·000	— 100·2	206·2			

[1]) Th. U. III, 143.

Aus der letzten Spalte ergiebt sich eine ungemein grosse Unregelmässigkeit der einzelnen Bindungswärmen. (Siehe Fig. 11.) Mit denen des Magnesiumsulfats zeigt sich nicht die mindeste Ähnlichkeit, so dass die Entwässerungsvorgänge bei beiden Salzen nicht vergleichbar sind. Bemerkenswert und für Grahams oben erwähnte Anschauung sprechend ist die Thatsache, dass die starke Wärmeentwicklung des ersten Krystallwasseratoms beim Magnesiumsulfat hier bei dem Doppelsalz verschwunden ist.

h. Salpetersaure Magnesia.

Die älteren Versuche von Andrews[1]) und Favre und Silbermann[2]) über die Neutralisation von Magnesia mit Salpetersäure sind ungenau; zuverlässig ist erst der Wert, den Thomsen[3]) durch Zersetzung von Magnesiumsulfat mit Baryumnitrat erhalten hat. Die Reaktion ergab

$$MgSO^4 Aq + BaN^2O^6 Aq = MgN^2O^6 Aq + BaSO^4 + 49\,K.$$

In bekannter Weise findet sich hieraus die Neutralisationswärme

$$MgO^2H^2 + 2HNO^3 Aq = MgN^2O^6 Aq + 276\,K.$$

Die Bildungswärme des wasserfreien Magnesiumnitrats ist nicht bekannt; wohl aber hat Thomsen die Lösungswärme des sechsfach gewässerten Nitrats gleich $-42\,K$ gefunden, woraus sich die Bildungswärme dieses Salzes ergiebt

$$Mg + 2\,N + 6\,O + 6\,H^2O = MgN^2O^6.6\,H^2O + 2105\,K.$$

§ 9. Beryllium.

Spezifische Wärme 0·4084, Atomwärme 0·0379 K.

Von den Verbindungen des Berylliums sind nur wenige untersucht; insbesondere ist mit dem Metall selbst keine thermochemische Messung ausgeführt worden. Thomsen hat[4]) die Neutralisationsverhältnisse des Berylliumsulfats erforscht, indem er dasselbe durch successiv hinzugefügte Mengen Kalilösung zersetzte. Für die Reaktion $BeSO^4 + nKOH$ erhielt er

n	Q	
$\frac{2}{3}$	63·0 K	kein Niederschlag.
1	89·3 „	
$\frac{4}{3}$	111·4 „	Niederschlag.
2	151·9 „	

Daraus folgt die Neutralisationswärme, wie sie unten verzeichnet ist; dieselbe steigt nicht ganz proportional der Säuremenge, nament-

---

[1]) Pogg. 54, 220. 1841.
[2]) A. ch. ph. (3) 37, 419.
[3]) Pogg. 143, 377. 1871.
[4]) Pogg. 143, 497. 1871.

lich zeigen die letzten Anteile Schwefelsäure eine kleinere Wärmeentwicklung

$$Be(OH^2) + n\,H^2SO^4$$

$n = \frac{1}{3}$	63·8 *K*
$\frac{1}{2}$	93·8 „
$\frac{2}{3}$	119·7 „
1	161·0 „

Mit Chlorbaryum gab Berylliumsulfat 66·6 *K*, woraus die Neutralisationswärme 136·5 *K* folgt. Der Unterschied gegen das Sulfat ist nur 24·5 *K*, während er sonst 30 bis 32 *K* beträgt.

Alle diese Umstände, sowie die stark saure Reaktion des Berylliumsulfats, deuten darauf hin, dass die Beryllerde eine nur sehr schwache Basis ist.

An weiteren thermischen Daten besitzen wir nur noch die Bestimmung der Lösungswärme des Sulfats $BeSO^4 . 4H^2O$ von Thomsen,[1]) welche — 27·5 *K* ergeben hat.

§ 10. **Aluminium und seine Verbindungen.**

a. Aluminium.

Spezifische Wärme 0·214, Atomwärme 0·058 *K*.

b. Thonerde.

Spezifische Wärme 0·2173, Atomwärme 0·223 *K*.

Die Auflösung des Metalls in Salzsäure geschah ganz wie früher beschrieben; Thomsen[2]) erhielt dabei

$$Al + 3\,HClAq = AlCl^3Aq + 3\,H + 1199\,K.$$

Da die Neutralisationswärme der Thonerde (in dem Zustande, wie sie durch Kali aus ihren Salzen gefällt wird) 280 *K* beträgt, so folgt

$$2\,\mathbf{Al} + 3\,O + 3\,H^2O = 2\,\mathbf{Al(OH)^3} + 2 \times 1945\,K$$

und

$$\mathbf{Al} + 3\,O + 3\,H = \mathbf{Al(OH)^3} + 2970\,K$$

für die Bildungswärme des Hydroxyds.

b. Chloraluminium.

Thomsen bestimmte die Lösungswärme des Chloraluminiums zu 768 *K* für $AlCl^3$ oder 1337 *K* für Al^2Cl^6. Die Bildungswärme dieses Stoffes lässt sich hieraus und aus dem Fundamentalversuch leicht berechnen; sie ergiebt sich

$$\mathbf{Al} + 3\,Cl = \mathbf{AlCl^3} + 1610\,K.$$

Für das Brom- und Jodaluminium hat Berthelot[3]) die Lösungs-

[1]) J. pr. Ch. (2) 17, 172. 1878. [2]) J. pr. Ch. (2) 11, 252. 1875.
[3]) C. r. 86, 787. 1878.

wärme zu 853 und 890 K bestimmt. Setzt man die Neutralisationswärmen der beiden Salze gleich der des Chloraluminiums, so lassen sich die Bildungswärmen bestimmen.

$$\mathrm{Al} + 3\,\mathrm{Br} = \mathrm{Al\,Br^3} + 1197\,K$$
$$\mathrm{Al} + 3\,J = \mathrm{Al\,J^3} + 704\,K.$$

c. Schwefelaluminium.

Sabatier[1]) zerlegte die aus Aluminium durch Verbrennen im Schwefeldampf erhaltene Substanz in einem geeigneten Apparate mit etwas Wasser; es wurden dabei 740 K beobachtet

$$\mathrm{Al^2 S^3} + 6\,\mathrm{H^2O} = 2\,\mathrm{Al\,O^3H^3} + 3\,H^2S + 740\,K.$$

Daraus folgt die Bildungswärme

$$2\,\mathrm{Al} + 3\,\mathrm{S} = \mathrm{Al^2S^3} + 1224\,K.$$

d. Schwefelsaure Thonerde.

Die Neutralisationswärme ist von Favre und Silbermann[2]) durch Fällen des Alauns mit Ammoniak bestimmt worden. Thomsen[3]) hat später auf ähnliche Weise, nämlich durch Fällen mit Kali den Wert 305 K erhalten, woraus die Neutralisationswärme folgt

$$\mathrm{Al^2O^6H^6} + 3\,\mathrm{H^2SO^4\,Aq} = \mathrm{Al^2S^3O^{12}\,Aq} + 632\,K.$$

Zur Kontrolle wurde dieselbe Alaunlösung mit Barytwasser gefällt; die Wärmetönung betrug 480 K, woraus die Neutralisationswärme 627 K folgt. Das Mittel ist 630 K.

Die Lösungswärme des krystallisierten Sulfats mit 18 $\mathrm{H^2O}$ ist von Favre und Valson[4]) auf + 41 K festgestellt worden.

Favre und Silbermann[5]) haben ferner festgestellt, dass bei der Vermischung wässeriger Lösungen von Aluminiumsulfat und Kalium- oder Ammoniumsulfat keine Wärmetönung erfolgt; die Alaune bestehen daher wahrscheinlich nicht in wässeriger Lösung.

§ 11. Cer, Lanthan, Didym und Verwandtes.

Wir besitzen über die Verbindungen dieser seltenen Elemente nur einige Messungen von Thomsen,[6]) die ich in nachstehenden Tabellen vereinige. Es wurden die Sulfate mit Barytwasser einerseits, mit Chlorbaryum andererseits gefällt.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 22, 88. 1881.
[2]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.
[3]) Pogg. 143. 497. 1871.
[4]) C. r. 75, 583. 1873.
[5]) A. ch. ph. (3) 37, 422. 1853.
[6]) B. B. 7, 31. 1874.

	$3\,BaO^2H^2$	$3\,BaCl^2$
$La^2S^3O^{12}$	283 *K*	200 *K*
$Ce^2S^3O^{12}$	326 „	218 „
$Di^2S^3O^{12}$	335 „	221 „
$Y^2S^3O^{12}$	355 „	228 „

Daraus folgen die Neutralisationswärmen

	$3\,H^2SO^4$	$6\,HCl$
$La^2O^6H^6$	824 *K*	751 *K*
$Ce^2O^6H^6$	781 „	725 „
$Di^2O^6H^6$	772 „	719 „
$Y^2O^6H^6$	752 „	707 „

Dieselben betragen, auf ein Äquivalent berechnet, 125 bis 136 *K* für Schwefelsäure, 118 bis 125 *K* für Salzsäure; sie sind grösser als bei den Sesquioxyden des Aluminiums, Chroms und Eisens, und nähern sich denen der Monoxyde. Dagegen ist die Differenz Schwefelsäure-Salzsäure kleiner, als bei den Monoxyden.

Ferner hat Thomsen einige Lösungswärmen bestimmt

$Ce^2S^3O^{12}.4\frac{1}{2}H^2O$	+ 161 *K*
$Di^2SO^4.9\,H^2O$	63 „
$Y^2SO^4.8\,H^2O$	107 „
$Er^2(C^2H^3O^2)^6.8\,H^2O$	14 „

§ 12. Chrom und seine Verbindungen.

a. Chrom.

Spezifische Wärme 0·100, Atomwärme 0.053 *K*.

b. Chromoxyd.

Spezifische Wärme 0·1796, Atomwärme 0·274 *K*.

Die Bildungswärme der Chromverbindungen lässt sich nicht angeben, da bisher keine Reaktion thermochemisch untersucht wurde, bei welcher metallisches Chrom beteiligt ist. Auch sind überhaupt nur wenige thermochemische Versuche mit Chromverbindungen gemacht worden.

Thomsen hat[1]) die Neutralisationswärme des Chromoxyds für Schwefelsäure und Salzsäure gemessen; durch Zersetzung von Chromalaun mit Kali die erstere, mit Chlorbaryum die zweite. Die erste Reaktion gab 445 *K*, bezogen auf Cr^2O^3, woraus die Neutralisationswärme folgt

$$Cr^2O^6H^6 + 3\,H^2SO^4Aq = Cr^2S^3O^{12}Aq + 493\,K.$$

Der Wert liegt zwischen dem für Thonerde und dem für Eisen-

[1]) Pogg. 143, 497. 1871.

oxyd und deutet an, dass auch die basischen Eigenschaften des Chromoxyds zwischen denen der genannten Stoffe die Mitte halten.

Für die Zerlegung von Chromalaun mit Chlorbaryum (4 Atome) erhielt Thomsen 245 *K*, woraus die Neutralisationswärme für Salzsäure sich berechnet

$$Cr^2 O^6 H^6 + 6 \, H \, Cl \, Aq = Cr^2 \, Cl^6 \, Aq + 412 \, K.$$

Ähnliche Versuche sind von Berthelot[1]) gemacht worden. Für die Zersetzung des Chromalauns mit Kali fand er (bei 8°) 493 *K*, woraus die Neutralisationswärme 470 *K* folgt. Die Reaktion mit Chlorbaryum gab 229 *K*. Die Unterschiede liegen wahrscheinlich in den Temperaturverschiedenheiten; indessen macht Berthelot darauf aufmerksam, dass das Chromoxyd je nach der Art der Fällung verschiedene Zustände zeige und verschiedene Wärmetönungen geben könne.

Ferner ist bemerkenswert, dass Schwefelsäure in grossem Überschusse auf Chromalaun unter Erwärmung einwirkt; Berthelot beobachtete 10 *K*. Da das Kaliumsulfat des Alauns unter diesen Umständen etwa — 20 *K* absorbiert, so beträgt der Wärmeeffekt des Chromsulfats 30 *K*. Er rührt offenbar daher, dass in der Lösung des Alauns durch die Wirkung des Lösungswassers basische Salze enthalten sind, welche durch den Überschuss der Schwefelsäure neutralisiert werden.

Die Lösungswärme des Chromalauns beträgt nach Thomsen[2]) — 223 *K*, die des Chromsulfats $Cr^2(SO^4)^3 \cdot 15H^2O$ nach Favre und Valson[3]) — 33 *K*.

c. Chromsäure.

1. In Bezug auf die Chromsäure hat Morges[4]) Mitteilungen über die Lösungswärme gemacht. Die gesamte Lösungswärme beträgt 22·8 *K*; ein Atom Chromsäure giebt successive mit je einem Atom Wasser 5·8, 3·4, 2·6, 1·4, 1·7, 0·8 *K*. Diese Wärmewirkungen sind sehr gering. Graham hatte 21 *K* gefunden.

Die Neutralisationswärme ist in Bezug auf Natron von Thomsen untersucht worden; sie wurde (S. 138) für das normale Salz 247, für das Bichromat 263 *K* gefunden. Ferner wurden folgende Lösungswärmen gemessen

$K^2 Cr O^4$	— 48 *K* und 53 *K*	(Graham)
$K^2 Cr^2 O^7$	— 80 „	(Graham), — 85 *K* (Berthelot)
$K^2 Cr^3 O^{10}$	— 92 „	(Graham)
$Na^2 Cr O^4$	21 bis 24 *K*	(Berthelot[5])

[1]) A. ch. ph. (6) 1, 101. 1883. [2]) Th. U. III, 201. [3]) C. r. 75, 583. 1873
[4]) C. r. 86, 1444. 1878. [5]) A. ch. ph. (5) 18, 133. 1879.

$Na^2CrO^4.4H^2O$	— 76 „	(Berthelot[1])
$Na^2CrO^4.10H^2O$	— 158 „	(Berthelot[1])
$(NH^4)^2Cr^2O^7$	— 124 „	(Berthelot)

Durch die Neutralisation des Ammoniumbichromats mit Ammoniak erhielt Berthelot[2]) 204 *K*, durch Zerlegung des neutralen Salzes mit Kali 32 *K*. Demnach ist die Neutralisationswärme des normalen Ammoniaksalzes 215 *K*, die des Bichromats 226 *K*.

2. Das Chromylchlorid ist (l. c.) gleichfalls von Berthelot untersucht worden, indem er es mit Wasser zersetzte. Er erhielt

$$CrO^2Cl^2 + Aq = CrO^3Aq + 2HClAq + 167\ K.$$

3. Endlich hat Thomsen die thermische Charakteristik der Chromsäure als Oxydationsmittel angegeben, indem er eine wässerige Lösung derselben mit Zinnchlorür reduzierte[3])

$$2\,CrO^3Aq + 3\,SnH^2Cl^4Aq = Cr^2Cl^6Aq + 3\,SnCl^4Aq + 2196\ K.$$

Da die Neutralisationswärme des salzsauren Chromoxyds 412 *K* und die Oxydationswärme des Zinnchlorürs 657·6 *K* pro Atom beträgt, so folgt

$$2\,CrO^3Aq + 6\,HClAq = Cr^2Cl^6Aq + 3\,O + 223\ K.$$

Die geringe Wärmeentwicklung steht in scharfem Gegensatze zur energisch oxydierenden Wirkung einer angesäuerten Lösung von Chromsäure. Etwas mehr Wärme wird frei, wenn Schwefelsäure zum Ansäuern benutzt wird, nämlich 304 *K*. Wendet man chromsaures Kali und Schwefelsäure an, so wird hieran nicht viel geändert, da die Oxydation wohl niemals momentan erfolgt, und die kleine Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumbichromat, 50 *K*, somit selbständig abläuft.

Die Umwandlung von Chromoxyd in Chromsäure durch freien Sauerstoff kann man gleichfalls berechnen, indem man die Neutralisationswärme des Chromchlorids in Abzug bringt. Man erhält

$$Cr^2O^6H^6 + 3\,O + Aq = 2\,CrO^3Aq + 189\ K.$$

Die Reaktion müsste also unter Wärmeentwicklung vor sich gehen. Sie findet aber nicht statt, nicht einmal in alkalischer Lösung, wo die Neutralisationswärme der Chromsäure die Gesamtwärmeentwicklung auf 570 *K* erheben würde.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 18, 133. 1879. [2]) A. ch. ph. (6) 1, 94. 1883.
[3]) Pogg. 151, 194. 1874.

Von Berthelot[1]) ist gleichfalls die Reduktionswärme der Chromsäure bestimmt worden; zuerst zersetzte er eine Lösung von Kaliumbichromat mit Jodkalium und Salzsäure

$$K^2Cr^2O^7Aq + 6KJAq + 14HClAq = 8KClAq + Cr^2Cl^4Aq + 6J + 1538\,K.$$

Daraus folgt die Oxydationswärme des Chromoxyds zu Chromsäure gleich 143 *K*.

Ferner fand er durch Reduktion von neutralem Kaliumchromat mit Zinnchlorür 2398 *K*, mit saurem 2362 (bezogen auf Cr^2). Die Umrechnung auf freie Chromsäure giebt 2370, resp. 2350 *K*, also viel grössere Werte, als Thomsen sie gefunden hatte. Die Oxydationswärme des Oxyds würde nach Thomsens Zahlen für die Reduktion mit Zinnchlorür auf 25 *K* heruntergehen. Berthelot nimmt für die Oxydationswärme des Zinnchlorürs einen anderen Wert an, und gelangt dadurch zu Zahlen, die um 102 und 106 *K* liegen. Die Erklärung dieser grossen Unterschiede steht noch aus.

§ 13. Mangan und seine Verbindungen.

a. Mangan.

Spezifische Wärme 0·122, Atomwärme 0·067 *K*.

b. Manganoxydul.

Spezifische Wärme 0·1570, Atomwärme 0·111 *K*.

1. Unsere Kenntnis der Verbindungswärme der Manganverbindungen von den Elementen aus verdanken wir ausschliesslich einer Versuchsreihe von Thomsen,[2]) bei welcher in derselben Weise, wie bei zahlreichen anderen Metallen, Manganchlorür durch Einwirkung von Mangan auf Salzsäure gebildet wurde. Die gewöhnlichen Korrektionen wurden angebracht; alsdann war das Ergebnis:

$$\mathbf{Mn} + 2HClAq = MnCl^2Aq + 2H + 494\,K.$$

Wird hierzu die Bildungswärme des Wassers und die negativ genommene Neutralisationswärme des Manganoxyduls addiert, welch letztere 230 *K* (S. 148) beträgt, so folgt die Bildungswärme des Hydroxyds gemäss folgenden Gleichungen

$$2H + O = H^2O + 684\,K$$
$$(-)\ \mathbf{MnO^2H^2} + 2HClAq = MnCl^2Aq + 230\,K$$
$$\mathbf{Mn} + O + H^2O = \mathbf{MnO^2H^2} + 948\,K.$$

Die Bildungswärme gilt für den Zustand des Hydroxyds, wie dasselbe durch ein Alkali aus der Salzlösung niedergeschlagen wird.

---

[1]) A. ch. ph. (6) 1, 105. 1884. [2]) J. pr. Ch. (2) 11, 403. 1875.

Die Neutralisationswärme des Manganoxyduls mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ist vor Thomsen schon wiederholt bestimmt worden, so von Andrews [1]) und Favre und Silbermann,[2]) doch sind die Zahlen nicht genau.

c. Manganchlorür.

Spezifische Wärme 0·1425, Atomwärme 0·180 *K*.

Addiert man zu der Zahl 494 *K*, welche Thomsen durch Auflösen von Mangan in Salzsäure erhalten hat, die doppelte Bildungswärme der letzteren, 786 *K*, so folgt

$$\mathbf{Mn} + 2\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{MnCl^2\,Aq} + 1280\,K.$$

Die Lösungswärme des Manganchlorürs ist von Thomsen gleichfalls bestimmt (l. c.) und gleich 160 *K* gefunden worden. Somit folgt

$$\mathbf{Mn} + 2\,Cl = \mathbf{Mn\,Cl^2} + 1120\,K.$$

Die Lösungswärme des Salzes mit $4\,H^2O$ ist von demselben Autor gleich + 15 *K* gefunden worden,[3]) so dass die Bindungswärme der vier Wasseratome 145 *K* oder durchschnittlich 36 *K* für jedes Atom beträgt.

d. Mangansulfür.

Bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Mangansulfat erhielt Thomsen [4]) hydratisches Sulfür unter Wärmeentwicklung:

$$\mathrm{Mn\,S\,O^4\,Aq} + \mathrm{Na^2\,S\,Aq} = \mathbf{Mn\,S \cdot x\,H^2\,O} + \mathrm{Na^2\,S\,O^4\,Aq} + 78\,K.$$

Daraus folgt die Bildungswärme

$$\mathbf{Mn} + \mathbf{S} + \times\,\mathrm{H^2\,O} = \mathbf{Mn\,S \cdot x\,H^2\,O} + 444\,K.$$

Berthelot [5]) giebt für die Wechselwirkung von Manganhydroxyd und Schwefelwasserstoff 102 *K*, woraus die Bildungswärme 440 *K* folgt.

e. Schwefelsaures Manganoxydul.

Spezifische Wärme 0·182, Atomwärme 0·274 *K*. Für das Salz $MnSO^4 \cdot 5H^2O$ betragen die Werte 0·323, resp. 0·778 *K*.

1. Ausser den früher mitgeteilten Messungen Thomsens (S. 148), welche die Neutralisationswärme zu 265 *K* ergaben, besitzen wir, wie gleichfalls schon erwähnt wurde, ältere Daten von Andrews und Favre und Silbermann, die keine Bedeutung mehr haben.

Die Lösungswärme des wasserfreien Sulfats ist zuerst von Graham [6]) bestimmt worden; später hat Thomsen [7]) sowohl diese, wie die des Salzes mit $5H^2O$ und einer Reihe zwischenliegender Hydrate untersucht. Das

[1]) Pogg. 66, 40. 1845. [2]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853. [3]) J. p. Ch. (2) 16, 325. 1877. [4]) J. pr. Ch. (2) 19, 6. 1879. [5]) A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875. [6]) J. pr. Ch. 30, 152. 1843. [7]) J. pr. Ch. (2) 18, 26. 1878.

wasserfreie Salz gab 138 *K* (130 *K* nach Graham); hieraus folgt in bekannter Weise die Bildungswärme des Sulfats aus den Elementen

$$Mn + S + 4\,O = MnSO^4 + 2499\,K.$$

2. Was die Hydrate des Sulfats anlangt, so fand Thomsen folgende Werte für die Lösungswärme der Salze $MnSO^4 \cdot m\,H^2O$

m	Q	Q′	Δm	ΔQ′	Verhältnis
0	137·9	0	1·050	60·6	57·7
1·050	77·3	60·6	0·910	14·2	15·6
1·960	63·1	74·8	0·938	21·5	22·9
2·998	41·6	96·3	0·914	17·1	18·7
3·912	24·5	113·4	1·088	24·1	22·2
5·000	0·4	137·5			

Man findet in der letzten Spalte dieselben auffälligen Unregelmässigkeiten, wie sie mehrfach bei den Sulfaten der Magnesiareihe hervorgehoben wurden. Fig. 12. Ziemlich naheliegend sind die von Favre und Valson [1]) gegebenen Zahlen.

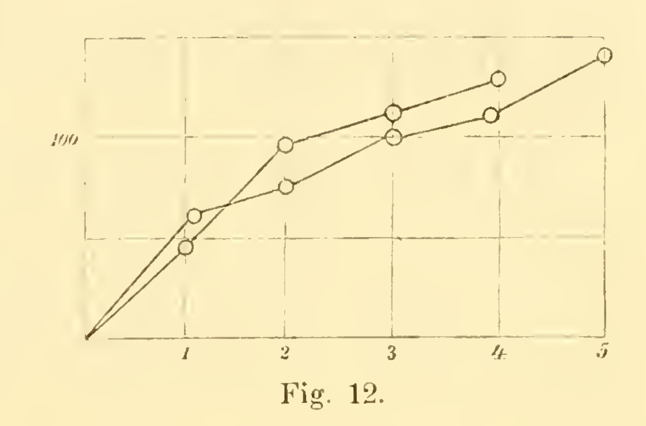


Fig. 12.

3. Einfacher zeigen sich die Verhältnisse bei dem Kalidoppelsalz, $K^2MnS^2O^8.4\,H^2O$, welches Thomsen gleichfalls untersuchte. Es ergab sich

m	Q	Q′	Δm	ΔQ′	Verhältnis
0	63·8	0	0·995	45·9	45·0
0·995	17·7	45·9	1·056	47·9	45·3
2·051	—30·0	93·8	0·857	14·5	16·9
2·908	—44·5	108·3	1·092	19·9	18·2
4·000	—64·4	128·2			

Wie man sieht, geben die Wasseratome paarweise eine annähernd gleiche Wärmeentwicklung.

f. Salpetersaures Manganoxydul.

Von Thomsen ist die Neutralisationswärme (S. 148) zu 230 *K* bestimmt worden. Die Lösungswärme ist nur für das Salz mit $6\,H^2O$ bekannt, für welches sie nach demselben Autor — 62 *K* beträgt. Die Bildungswärme ergiebt sich daraus

$$Mn + 2\,N + 6\,O + 6\,H^2O = MnN^2O^6 \cdot 6\,H^2O + 1538\,K.$$

[1]) C. r. 73, 1148. 1871.

g. Kohlensaures Manganoxydul.

Durch Fällen von schwefelsaurem Manganoxydul mit kohlensaurem Natron in wässeriger Lösung erhielt Thomsen[1])

$$\mathrm{Mn\,S\,O^4\,Aq} + \mathrm{Na^2\,CO^3\,Aq} = \mathbf{Mn\,CO^3} + \mathrm{Na^2\,S\,O^4\,Aq} - 20\,K,$$

also eine Wärmebindung, trotzdem sich ein fester Körper ausscheidet. Die Neutralisationswärme, bezogen auf gelöste Kohlensäure, folgt daraus zu $132\,K$, und die Bildungswärme des Carbonats

$$\mathbf{Mn} + \mathbf{C} + 3\,O = \mathbf{Mn\,CO^3} + 2108\,K.$$

h. Übermangansaures Kali.

Spezifische Wärme 0·179, Atomwärme $0{\cdot}283\,K$.

1. Die Bildungswärme dieses Salzes hat ein besonderes Interesse durch seine Anwendung als energisches Oxydationsmittel, indem es in saurer Lösung in Oxydulsalz und Sauerstoff übergeht. Thomsen[2]) hat diese Reduktion sowohl mit Zinnchlorür wie mit Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt und nach beiden Methoden übereinstimmende Zahlen erhalten.

Wenn eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorür durch freien Sauerstoff in Zinnchlorid übergeht, so werden dabei (s. w. u.) für jedes Atom Sauerstoff $657{\cdot}7\,K$ frei. Bei der Wechselwirkung von übermangansaurem Kali und Zinnchlorür erhielt aber Thomsen

$$5\,\mathrm{Sn\,Cl^2};16\,\mathrm{H\,Cl\cdot Aq} + 2\,\mathrm{K\,Mn\,O^4\,Aq} = 5\,\mathrm{Sn\,Cl^4\,Aq} + 2\,\mathrm{K\,Cl\,Aq} + 2\,\mathrm{Mn\,Cl^2\,Aq} + 5 \times 773{\cdot}5\,K.$$

Da nun, wie erwähnt,

$$\mathrm{Sn\,Cl^2\cdot H^2\,Cl^2\,Aq} + O = \mathrm{Sn\,Cl^4\,Aq} + 657{\cdot}7\,K$$

so folgt

$$2\,\mathrm{K\,Mn\,O^4\,Aq} + 6\,\mathrm{H\,Cl\,Aq} = 2\,\mathrm{K\,Cl\,Aq} + 2\,\mathrm{Mn\,Cl^2\,Aq} + 5\,O + 5 \times 115{\cdot}8\,K.$$

Da die Bildungswärmen sämtlicher Glieder ausser dem ersten bekannt sind, so folgt

$$\mathbf{K} + \mathbf{Mn} + 4\,O = \mathbf{K\,Mn\,O^4} + 1952\,K.$$

Hierbei ist bereits die Lösungswärme des Kaliumpermanganats benutzt, welche von Thomsen[3]) und Berthelot[4]) übereinstimmend zu 104, resp. $102\,K$ bestimmt worden ist.

2. Zu einer ziemlich naheliegenden Zahl führte die Zersetzung mit

[1]) J. pr. Ch. (2) 21, 38. 1880. [2]) Th. U. II, 452.
[3]) J. pr. Ch. (2) 17. 170. 1878. [4]) A. ch. ph. (5) 4. 74. 1875.

Wasserstoffsuperoxyd, wobei, wie bekannt, beide Stoffe gleichviel Sauerstoff verlieren

$$5\,H^2O^2 + 6\,HCl\,Aq + 2\,KMnO^4\,Aq = 2KCl\,Aq + 2\,MnCl^2\,Aq + 10\,O + 5 \times 349{\cdot}3\,K.$$

Da der Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd unter Entwicklung von 230·6 K für jedes Sauerstoffatom stattfindet, so folgt

$$2KMnO^4Aq + 6HClAq = 2KClAq + 2MnCl^2Aq + 5\,O + 5 \times 117{\cdot}3\,K.$$

Die Bildungswärme des Kalisalzes wird hiernach 1948 K und im Mittel

$$\mathbf{K} + \mathbf{Mn} + 4\,O = \mathbf{KMnO^4} + 1950\,K.$$

3. Eine zweite Art der Zersetzung erleidet das übermangansaure Kali unter bestimmten Umständen, indem es nur 1½ Atome Sauerstoff abgiebt und Manganhyperoxydhydrat liefert. Thomsen hat die entsprechende Wärmemenge durch gegenseitige Fällung von Mangansulfat und übermangansaurem Kali bestimmt.[1]) Er erhielt

$$2\,KMnO^4\,Aq + 3\,MnSO^4\,Aq = 5\,\mathbf{MnO^2{\cdot}H^2O} + K^2SO^4{\cdot}2H^2SO^4Aq + 410{\cdot}4\,K.$$

Addiert man

$$2\,\mathbf{K} + 2\,\mathbf{Mn} + 8\,O + Aq = 2\,KMnO^4\,Aq + 3692\,K$$
$$3\,\mathbf{Mn} + 3\,\mathbf{S} + 12\,O + Aq = 3\,MnSO^4\,Aq + 7911\,K$$

und subtrahiert

$$2\,\mathbf{K} + \mathbf{S} + 4\,O + Aq = K^2SO^4\,Aq + 3382\,K$$
$$2\,\mathbf{S} + 6\,O + Aq = 2\,H^2SO^4\,Aq + 2848\,K$$
$$K^2SO^4\,Aq + 2\,H^2SO^4\,Aq = K^2SO^4{\cdot}2\,H^2SO^4\,Aq - 22\,K$$

so folgt $5\,\mathbf{Mn} + 10\,O + 5\,H^2O = 5\,\mathbf{MnO^2{\cdot}H^2O} + 5 \times 1161\,K.$

Ferner bestimmte Thomsen die Bildungswärme des Manganhyperoxydhydrats durch Reduktion desselben mit Eisenvitriol:

$$\mathbf{MnO^2{\cdot}H^2O} + 2FeSO^4{\cdot}H^2SO^4Aq = MnSO^4Aq + Fe^2S^3O^{12}Aq + 450\,K.$$

Durch eine entsprechende Rechnung erhält man

$$\mathbf{Mn} + 2\,O + H^2O = \mathbf{MnO^2{\cdot}H^2O} + 1164\,K.$$

Das Mittel ist 1163 K. Da die Zahl um 215 K die Bildungswärme des Manganoxydulhydrats übertrifft, so ist durch diesen Wert die Wärmeentwicklung gegeben, welche bei der Oxydation des Oxyduls zu Hyperoxyd durch freien Sauerstoff stattfindet.

[1]) Pogg. 150, 51. 1873; auch Th. U. II. 459.

4. Endlich ist noch die Frage zu beantworten, welche Wärmetönung beim Zerfall von Kaliumpermanganat in Kali, Mangandioxyd und Sauerstoff stattfindet. Man findet

$$2\,K\,Mn\,O^4\,Aq = 2\,K\,OH\,Aq + 2\,Mn\,O^2 \cdot H^2O + 3\,O + 284\,K.$$

Auf jedes Sauerstoffatom kommen 95 *K*. Indessen ist diese Reaktion thermochemisch nur mit grösster Vorsicht zu benutzen, da das hydratische Superoxyd mit ungewöhnlicher Stärke Alkalien an sich reisst, und vermutlich eine entsprechende Wärmeentwicklung veranlasst. Es ist desshalb zweckmässiger, bei derartigen Vorgängen schliesslich, wie Berthelot es thut, das Superoxyd durch ein geeignetes Reduktionsmittel in saurer Lösung in Oxydulsalz überzuführen.

i. Kohlenstoffmangan, Ferromangan und Verwandtes.

Ebenso wie die Verbindungen des Eisens (S. 232) haben Troost und Hautefeuille[1]) die des Mangans mit Hülfe von Quecksilberchlorid untersucht.

Das Kohlenmangan verhält sich entgegengesetzt wie das Kohleeisen; es entwickelt beim Auflösen weniger Wärme und die Verbindung von Kohlenstoff und Mangan erfolgt also unter Wärmeentwicklung, 180 cal. für ein Prozent Kohle in einem Gramm Mangan. Auch Siliciummangan entsteht unter starker Wärmeentwicklung, desgleichen Bormangan.

Die Legierungen von Eisen und Mangan, das Ferromangan der Industrie, entstehen ebenfalls unter Wärmeentwicklung.

§ 14. **Eisen und seine Verbindungen.**

a. Eisen.

Spezifische Wärme 0·114, Atomwärme 0·064 *K*.

b. Eisenoxydul.

1. Über die Wärmeentwicklung bei der direkten Verbindung von Eisen mit Sauerstoff besitzen wir seit 1827 Angaben. C. Despretz[2]) fand, dass 1 g Sauerstoff dabei 5325 cal. giebt. In Dulongs hinterlassenen Papieren[3]) findet sich die Angabe, dass 1 l Sauerstoff mit Eisen 6217 cal. entwickelt. Auf ein Atom Sauerstoff, 16 g, umgerechnet, lauten die Zahlen in unseren Einheiten 852 *K* und 694 *K*. Für thermochemische Zwecke sind sie nicht verwertbar, da man nicht weiss, was bei der Verbrennung entstanden ist. Dasselbe gilt für die Angabe von Andrews,[4]) nach welcher die Oxydationswärme 940 *K* betragen soll. Woods,[5]) Favre und Silbermann[6]) bestimmten die Bildungswärme der Eisenverbindungen auf einem sehr weitläufigen Wege, indem sie erst

[1]) A. ch. ph. (5) 9, 60. 1876.
[2]) A. ch. ph. 37, 180. 1827.
[3]) C. r. 7, 871.
[4]) Pogg. 75, 27. 1848.
[5]) Phil. Mag. (4) 3. 43. 1852.
[6]) A. ch. ph. (3) 37, 442. 1853.

die der Zinkverbindungen durch Zersetzen von verdünnter Schwefelsäure mit Zink, dann die der Kupferverbindungen durch Fällen mit metallischem Zink und endlich die der Eisenverbindungen durch Zerlegen des Kupfersulfats mit Eisen feststellten. Da alle Messungen mit dem unzuverlässigen Quecksilbercalorimeter gemacht wurden, ist das Resultat sehr ungenau ausgefallen, indessen ist die Untersuchung bemerkenswert durch die methodische Verknüpfung der Einzelversuche.

2. Die entscheidenden Versuche über die Bildungswärme der Oxyde des Eisens sind durch Vermittlung der Chloride gemacht worden. Zunächst hat Andrews[1]) Chlor, Eisen und Wasser auf einander wirken lassen, wobei eine wässerige Lösung von Eisenchlorür entstand. Dabei wurden 2514 cal. Fahrenheit durch 1 g Chlor entwickelt, also in unseren Einheiten

$$\mathbf{Fe} + 2\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{Fe\,Cl^2\,Aq} + 991\,K.$$

Später[2]) hat derselbe eine Lösung von Eisenchlorür mit Kali gefällt und dabei $+70\,K$ beobachtet, wodurch sich die Bildungswärme des Hydroxyds ergiebt

$$\mathbf{Fe} + O + \mathrm{H^2\,O} = \mathbf{Fe\,O^2\,H^2} + 683\,K.$$

3. Die neueren Versuche von Thomsen[3]) sind durch Zerlegung von wässeriger Salzsäure mit Eisen ausgeführt worden, nach der bereits mehrfach geschilderten Methode. Das Ergebnis ist nach Anbringung der Korrektionen (vgl. S. 196)

$$\mathbf{Fe} + \mathrm{2H\,Cl\,Aq} = \mathrm{Fe\,Cl^2\,Aq} + 2\,H + 213\,K$$

woraus unter Zufügung der Bildungswärme der Salzsäure, $786\,K$, die des Eisenchlorürs in wässeriger Lösung folgt

$$\mathbf{Fe} + 2\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{Fe\,Cl^2\,Aq} + 1000\,K$$

um ein Prozent mehr, als der direkte Versuch von Andrews.

Die Versuche von Thomsen über die Neutralisationswärme des Eisenoxyduls sind bereits (S. 148) mitgeteilt worden; sie ergaben dieselbe gleich $214\,K$ oder um $61\,K$ grösser als die des Kalis. Andrews hat direkt $70\,K$ gefunden. Die Bildungswärme des Oxyduls ist nach diesen Zahlen

$$\mathbf{Fe} + O + \mathrm{H^2\,O} = \mathbf{Fe\,O^2\,H^2} + 683\,K$$

identisch mit dem Wert von Andrews, da sich einige kleine Fehler desselben kompensieren.

---

[1]) Pogg. 59, 439. 1843. [2]) Pogg. 66, 40. 1845.

[3]) J. pr. Ch. (2) 11, 419. 1875.

c. Eisenoxyd.

Spezifische Wärme 0·1681, Atomwärme 0·26 *K*.

1. Ebenso, wie die Bildungswärme des Eisenoxyduls durch das Chlorür bestimmt wurde, gründet sich die des Oxyds auf das Chlorid. Andrews[1]) stellte die Beziehung zwischen Chlorür und Chlorid fest, indem er eine Lösung des letzteren durch metallisches Eisen zu Chlorür reduzierte. Er erhielt, umgerechnet auf unsere Einheiten

$$Fe^2 Cl^6 Aq + \mathbf{Fe} = 3 Fe Cl^2 Aq + 476\, K$$

also, wenn wir Thomsens Bildungswärme des Chlorürs benutzen

$$2\, \mathbf{Fe} + 6\, Cl + Aq = Fe^2 Cl^6 Aq + 2523\, K.$$

2. Thomsen[2]) ging den umgekehrten Weg, er führte Eisenchlorür durch unterchlorige Säure, durch übermangansaures Kali und durch freies Chlor in Chlorid über und bestimmte die entsprechenden Wärmetönungen. Hier soll die erste und dritte Methode besprochen werden. Die Bestimmung der fraglichen Grösse ist nämlich von besonderem Interesse, da das Eisenchlorür als thermochemisch verwendbares Reduktionsmittel dient und die Genauigkeit der zu erhaltenden Resultate von der Genauigkeit dieser Konstanten abhängig ist.

Bei der Oxydation von Eisenchlorür mit unterchloriger Säure erhielt Thomsen

$$2 Fe Cl^2 Aq + 2H Cl Aq + H O Cl Aq = Fe^2 Cl^6 Aq + H Cl Aq + 550\, K.$$

Nun ist $H O Cl Aq = H Cl Aq + O + 94\, K$

$$2H + 2\, Cl + Aq = 2H Cl Aq + 786\, K$$

$$2H + O = H^2 O + 684\, K$$

somit folgt $2 Fe Cl^2 Aq + 2\, Cl = Fe^2 Cl^6 Aq + 558\, K.$

Wollte man die Überführung einer salzsäurehaltigen Lösung von Eisenchlorür in Chlorid durch gasförmigen Sauerstoff erfahren, so sind die beiden letzten Gleichungen fortzulassen; es kommt

$$2 Fe Cl^2 Aq + 2H Cl Aq + O = Fe^2 Cl^6 Aq + 456\, K.$$

Wenn also Eisenchlorür irgend einem Körper (z. B. einer Nitroverbindung) Sauerstoff entzieht, so werden für jedes Atom Sauerstoff $+ 456\, K$ mehr frei, als wenn derselbe gasförmig aufträte.

Die Versuche mit gasförmigem Chlor gaben

$$2 Fe Cl^2 Aq + 2\, Cl = Fe^2 Cl^4 Aq + 555\, K$$

---

[1]) Pogg. 59, 439. 1843.

[2]) Th. U. II, 453.

während die indirekte Methode mit unterchloriger Säure 558 *K* ergab. Rechnet man das Resultat auf Sauerstoff um, so kommt

$$2\,Fe\,Cl^2\,Aq + 2H\,Cl\,Aq + O = Fe^2\,Cl^6\,Aq + 452\,K.$$

Die unten zu besprechende dritte Methode hat für dieselbe Reaktion 450 *K* gegeben, wodurch die Reduktionskonstante des Eisenchlorürs den Mittelwert 452·6 *K*, fast identisch mit dem durch die direkte Methode mit Chlor erhaltenen 452 *K*, erhält. Für den Übergang von Chlorür in Chlorid benutzen wir gleichfalls den unmittelbaren Wert 555 *K*.

Für die Reaktion von Andrews (S. 226) findet sich aus den Zahlen von Thomsen 445 statt 476 *K*.

3. Aus der Bildungswärme des Chlorids lässt sich die des Oxyds berechnen, wenn die Neutralisationswärme bekannt ist. Dieselbe ist von Andrews[1]) und Thomsen[2]) bestimmt worden, indem die Lösung des Chlorids mit Kali, resp. Natron niedergeschlagen wurde. Der erste fand für $Fe^2\,Cl^6$ 520 *K*, Thomsen 490 *K*. Die Zahl ist der Unterschied der Neutralisationswärme von $Fe^2\,Cl^6$ und 6 K Cl; da die letztere 824 *K* beträgt, so folgt

$$\mathbf{Fe^2\,O^6\,O^6} + 6\,H\,Cl\,Aq = Fe^2\,Cl^6\,Aq = 334\,K.$$

Der Wert gilt für das Oxydhydrat, wie es aus wässeriger Lösung durch Natron niedergeschlagen wird. Die Bildungswärme desselben findet sich daraus:

$$2\,\mathbf{Fe} + 3\,O + 3\,H^2\,O = \mathbf{Fe^2\,O^6\,H^6} + 1912\,K.$$

Für den Übergang von Oxydulhydrat in Oxydhydrat durch freien Sauerstoff folgt hieraus

$$2\,\mathbf{Fe\,O^2\,H^2} + O + H^2\,O = \mathbf{Fe^2\,O^6\,H^6} + 546\,K.$$

Die Oxydation findet also unter beträchtlicher Wärmeentwicklung statt, die indessen geringer ist, als die Bildungswärme des Wassers. Indessen findet sich die Angabe, dass das Oxydulhydrat Wasser zersetzt; freilich geht es dabei nicht in Oxyd, sondern in hydratisches Oxyduloxyd über.

d. Eisenoxyduloxyd.

Spezifische Wärme 0·1678, Atomwärme 0·0389 *K*.

Durch Auflösen eines von Moissan dargestellten Eisenoxyduloxydes in Salzsäure erhielt Berthelot[3]) 468 *K*, während hydratisches Eisen-

---

[1]) Pogg. 66, 40. 1845. [2]) Pogg. 143, 377. 1871.
[3]) A. ch. ph. (5) 23. 118. 1881.

oxydul und -oxyd $214 + 342 = 556\,K$ gaben. Ob bei der Bildung der Verbindung aus beiden Komponenten Wärme frei wird, lässt sich mit Sicherheit nicht sagen, da die Hydratationswärme derselben nicht bekannt ist. Doch ist diese aus Analogiegründen wahrscheinlich kleiner, als der Unterschied $88\,K$, so dass vermutlich eine Wärmeentwicklung beim Zusammentritt der beiden Oxyde stattfindet.

Die Bildungswärme des Eisenoxyduloxyds lässt sich dagegen genau berechnen; sie beträgt

$$3\,\mathbf{Fe} + 4\,O = \mathbf{Fe^3\,O^4} + 2647\,K.$$

Für ein Atom Sauerstoff beträgt das $662\,K$; wie erwähnt, hatte Despretz 852, Dulong 694, Andrews $940\,K$ bei direkter Verbrennung, wobei wohl wesentlich Oxyduloxyd entstand, gefunden.

e. Eisenchlorür.

Die Angaben über die Bildungswärme des wässerigen Eisenchlorürs sind bereits oben gemacht worden; zur Ergänzung ist die Lösungswärme des festen Salzes nachzutragen. Favre und Silbermann[1]) und Thomsen[2]) haben sie bestimmt, doch weichen die Resultate so von einander ab, dass bei den ersteren ein Versehen oder Druckfehler vorliegt. Thomsen fand

$$\mathbf{Fe\,Cl^2} + \mathrm{Aq} = \mathrm{Fe\,Cl^2\,Aq} + 179\,K.$$

Dadurch wird die Bildungswärme des festen Chlorürs, da die des gelösten $1000\,K$ betrug

$$\mathbf{Fe} + 2\,Cl = \mathbf{Fe\,Cl^2} + 821\,K.$$

Das krystallisierte Salz $\mathrm{Fe\,Cl^2} + 4\,\mathrm{H^2\,O}$ löst sich nach Thomsen[3]) unter Wärmeentwicklung, $+ 27\,K$, in Wasser auf. Sabatier[4]) fand $33\,K$, und für $\mathrm{Fe\,Cl^2 \cdot 2\,H^2\,O}$ $97\,K$.

f. Eisenchlorid.

Auch für das Eisenchlorid ist bereits das Wichtigste mitgeteilt worden; seine Bildungswärme in wässeriger Lösung beträgt $2000 + 555 = 2555\,K$. Die Lösungswärme ist von Andrews[5]) zu $536\,K$ bestimmt worden, während Thomsen[6]) sie auf $633\,K$ feststellte. Mit letzterem Wert erhalten wir

$$2\,\mathbf{Fe} + 6\,Cl = \mathbf{Fe^2\,Cl^6} + 1922\,K.$$

Sabatier fand (l. c.) die Lösungswärme $\mathrm{Fe^2\,Cl^6 \cdot 5H^2\,O} + 420\,K$ für $\mathrm{Fe^2\,Cl^6 \cdot 12\,H^2} + 113\,K$. Es ist bemerkenswert, dass auch das Salz mit

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.
[2]) J. pr. Ch. 11, 419. 1875.
[3]) J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.
[4]) C. r. 93, 56. 1881.
[5]) Pogg. 59, 439. 1843.
[6]) J. pr. Ch. (2) 11, 419. 1875.

dem Maximum des Krystallwassers noch unter starker Wärmeentwicklung sich auflöst.

g. Eisenbromür und -bromid.

1. Durch Wechselwirkung von Eisen, Brom und Wasser erhielt Andrews[1]) eine Lösung von Eisenbromür unter Entwicklung von 183·5 cal. Fahrenheit für 1 g Brom. In unseren Einheiten beträgt das

$$\mathbf{Fe} + 2\,Br + Aq = Fe\,Br^2\,Aq + 808\,K.$$

Nimmt man die Neutralisationswärme des Eisenoxyduls mit Bromwasserstoff gleich der mit Chlorwasserstoff an, was von der Wahrheit voraussichtlich höchstens um 1 bis 2 *K* abweichen kann, so ist zwischen der Bildungswärme des Eisenbromürs und -chlorürs in wässeriger Lösung derselbe Unterschied, wie zwischen den Bildungswärmen von zwei Atomen Salz- und Bromwasserstoffsäure, nämlich 218 *K*. Da für das gelöste Chlorür 1000 *K* gefunden war, so folgt für das Bromür 782 *K*, 26 *K* weniger, als Andrews fand.

2. Die Bildungswärme des Bromids bestimmte Andrews (ib.), indem er eine Lösung desselben mit Eisen zu Bromür reduzierte. Er erhielt dabei, auf unsere Einheiten reduziert

$$Fe^2\,Br^6\,Aq + \mathbf{Fe} = 3\,Fe\,Br^2\,Aq + 489\,K.$$

Der Wert kommt dem für die ähnliche Reaktion beim Chlorid erhaltenen, 476 *K*, recht nahe, was mit der Schlussfolgerung zusammenfällt, dass die Unterschiede der Neutralisationswärmen von Eisenoxydul und -oxyd mit Chlorwasserstoffsäure und mit Bromwasserstoffsäure nahezu konstant sind. Wir wissen, dass fast ausnahmslos die fraglichen Neutralisationswärmen für beide Säuren gleich sind, also auch ihre Unterschiede bei verschiedenen Basen.

h. Eisenjodür.

Mit Jod, Eisen und Wasser stellte Andrews (l. c.) denselben Versuch an, wie mit den beiden anderen Halogenen. Er erhielt

$$\mathbf{Fe} + 2\,\mathbf{J} + Aq = Fe\,J^2\,Aq + 464\,K.$$

Der Unterschied gegen die Bildungswärme des Chlorürs beträgt 536 *K*, der Unterschied der Bildungswärme der entsprechenden Wasserstoffsäuren 523 *K*, übereinstimmend mit der Annahme, dass die Neutralisationswärme des Eisenoxyduls bei den drei Halogenwasserstoffsäuren gleich ist.

Der gleichen Annahme für das Eisenoxyd entsprechend, fand Andrews auch die Einwirkung von Eisen auf Eisenjodid von einer ebenso

[1]) Pogg. 59, 439. 1843.

grossen Wärmeentwicklung begleitet, wie beim Chlorid und Bromid, nämlich 474 *K.* Dabei ist aber auffällig, dass dieselbe Zahl erhalten wird, obwohl Eisenjodid in wässeriger Lösung entweder nicht existiert, oder doch stark zersetzt ist, da durch Kochen sich das dritte Atom Jod entfernen lässt. Es tritt hier in der That eine zufällige Kompensation ein, denn die Bildung des Eisenjodürs aus Eisen und Jod entwickelt nahezu die gleiche Wärmemenge, welche bei der Reduktion des Eisenchlorids und -bromids auftritt. Ob also das Jod in der Jodidlösung, die Andrews aus gewogenen Mengen Jodür und Jod herstellte, frei oder gebunden war, es musste mit metallischem Eisen fast dieselbe Wärmemenge geben.

i. Schwefeleisen.

Spezifische Wärme 0·1357, Atomwärme 0·119 *K.*

Durch Fällen von Ferrosulfatlösung mit Schwefelnatrium erhielt Thomsen[1]) einen Niederschlag von hydratischem Schwefeleisen unter Entwicklung von 132 *K.* Die Bildungswärme folgt daraus

$$Fe + S + n\,H^2O = FeS.n\,H^2O + 238\,K.$$

Berthelot[2]) berechnet für die Wechselwirkung von Eisenoxydulhydrat und Schwefelwasserstoff 146 *K*, woraus die Bildungswärme 220 *K* folgt.

k. Schwefelsaures Eisenoxydul.

Für die Neutralisationswärme des Eisenoxyduls mit Schwefelsäure besitzen wir Angaben von Andrews[3]) und Favre und Silbermann,[4]) die beide durch Fällen des Salzes mit Kalilösung erhalten wurden. Bei den genaueren Versuchen von Thomsen[5]) wurde sowohl Kali wie Barytwasser benutzt; die erste Reaktion gab 63·4, die zweite 120·0 *K.* Um ebensoviel übertrifft die Neutralisationswärme des Kalis und Baryts die des Eisenoxyduls. Letztere ergiebt sich daher zu 249·5 und 248·9, im Mittel 249·2 *K.*

Die Lösungswärme des wasserfreien Sulfats ist nicht bestimmt worden, die des gewöhnlichen Eisenvitriols dagegen mehrfach, von Graham,[6]) Favre und Silbermann,[7]) Favre und Valson[8]) und Thomsen; der letztere erhielt — 45 *K.* Die Bildungswärme des Sulfats in wässeriger Lösung beträgt daher 2356 *K*, die des Eisenvitriols aus Eisen, Schwefel, Sauerstoff und Wasser 2401 *K.*

l. Schwefelsaures Eisenoxyd.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 19, 1. 1879.
[2]) A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.
[3]) Pogg. 66, 40. 1845.
[4]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.
[5]) Pogg. 143, 377. 1871.
[6]) J. pr. Ch. 30, 165. 1843.
[7]) A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.
[8]) C. r. 73, 1148. 1871.

1. Über die Neutralisationswärme des Eisenoxyds mit Schwefelsäure liegen Versuche von Andrews,[1]) Favre und Silbermann,[2]) Thomsen[3]) und Berthelot[4]) vor; die letzteren geben ziemlich übereinstimmende Resultate. Die Methode ist die gewöhnliche: Zersetzung des Sulfats mit einem Alkali, gewöhnlich Kali. Thomsen benutzte sowohl Eisenkalialaun, wie auch das neutrale Ferrisulfat und erhielt beim Zerlegen mit Kali beim ersteren 601 *K*, beim zweiten 600 *K*; dieselbe Zahl fand Berthelot. Es ist also

$$Fe^2 S^3 O^{12} Aq + 6\,K\,OH\,Aq = \mathbf{Fe^2 O^6 H^6} + 3\,K^2 S\,O^4 Aq + 600\,K.$$

Da die Neutralisationswärme von 6 Kali 939 *K* beträgt, so ist die des Eisenoxyds

$$\mathbf{Fe^2 O^6 H^6} + 3\,H^2 SO^4 Aq = Fe^2 S^3 O^{12} Aq + 339\,K$$

und die Bildungswärme des gelösten Ferrisulfats 6184 *K*.

2. Berthelot hat (l. c.) ferner den Zustand des gelösten Ferrisulfats untersucht. Durch Einwirkung von schwefelsaurem Kali erhielt er ziemlich erhebliche Wärmeabsorptionen, welche auf die Wirkung der durch das Lösungswasser aus dem Ferrisulfat freigemachten Schwefelsäure auf das Kaliumsulfat zurückgeführt werden müssen. Die Berechnung der Menge freier Säure ist indessen schwierig durchzuführen, da es sich um ziemlich verwickelte Beziehungen handelt, indem das Kaliumsulfat nicht nur auf die vorhandene freie Säure wirkt, sondern auch neue aus dem Ferrisulfat abspaltet.

Auf die Grösse der Zerlegung hat die Zeit keinen merklichen Einfluss; die Lösungen gaben mit Kali unmittelbar nach ihrer Bereitung dieselbe Wärmeentwicklung, wie nach 18 Monaten, obwohl inzwischen ein geringer Niederschlag von unlöslichem Salz entstanden war.

3. Die von Thomsen und Berthelot als bemerkenswert hervorgehobene Thatsache, dass Schwefelsäure mit Eisenoxyd dieselbe Neutralisationswärme giebt, wie Salzsäure (und Salpetersäure), während sonst die Neutralisationswärmen der Schwefelsäure beträchtlich höher sind, als die der anderen Säuren, findet in diesen Zersetzungsverhältnissen ihre ungezwungene Erklärung. Wenn die Verbindung des Eisenoxyds mit den Säuren in wässeriger Lösung eine vollständige wäre, so würden die Neutralisationswärmen die gewöhnlichen Unterschiede zeigen. Thatsächlich tritt aber nur ein Teil der Neutralisationswärme auf, und zwar bei der schwächeren Schwefelsäure ein kleinerer Teil, als bei der

---

[1]) Pogg. 66, 40. 1845.
[2]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.
[3]) Pogg. 143, 377. 1871.
[4]) A. ch. ph. (4) 30, 145. 1873.

stärkeren Salz- und Salpetersäure. Indem die grössere Zahl mit einem kleineren Faktor multipliziert wird, und umgekehrt, findet eine annähernde Gleichheit der Produkte statt. Bei den analogen Basen Chromoxyd und Thonerde, deren Salze eine weit geringere Zersetzung durch das Wasser erfahren, hört denn auch diese zufällige Gleichheit auf und macht den gewöhnlichen Unterschieden Platz.

m. Salpetersaures Eisenoxyd.

Thomsens Bestimmungen der Neutralisationswärme dieses Salzes sind bereits mitgeteilt worden (S. 150); sie ergaben 340 K, fast dieselbe Zahl, wie Schwefelsäure. Das gleiche Resultat hat Berthelot (l. cit.) erhalten. Für die Erklärung gilt das eben in Bezug auf Ferrisulfat Gesagte.

n. Kohleneisen und Verwandtes.

Durch Auflösen mit Quecksilberchlorid untersuchten Troost und Hautefeuille[1]) die Wärmephänomene bei der Verbindung des Eisens mit Kohle, Silicium und Bor. Die Versuche sind mit dem Quecksilbercalorimeter ausgeführt, und mittelst einer thermochemisch nicht scharf zu definierenden Reaktion; ich rechne sie daher nicht auf unsere Einheiten um, sondern gebe sie nach dem Original.

Reines Eisen gab bei der Auflösung 827 cal. für ein Gramm. Graues Gusseisen mit 2·8 Proz. gebundenem Kohlenstoff gab 879 und weisses Gusseisen mit 4 Proz. gebundenem Kohlenstoff 896 cal. Die Vereinigung beider Elemente erfolgt also, auf gewöhnliche Temperatur bezogen, unter Wärmeaustritt.

Siliciumhaltiges Eisen ergab

Proz. Silicium	Proz. Kohle	Wärme	ber.	Diff.
3·5	0·6	970	970	—
7·0	0·4	1050	1125	—74
12·0	0·4	1185	1295	—110
14·0	0·4	1270	1425	—155

Das Silicium geht gleichzeitig in Kieselsäure über. Die Wärmemenge, welche Eisen und Silicium für sich entwickeln würden, ist unter ber. angegeben. Wie man sieht, sind die beobachteten Werte kleiner. Silicium wird vom Eisen, im Gegensatz zur Kohle, unter Wärmeentwicklung aufgenommen.

In noch viel höherem Masse findet das beim Bor statt. Ein Boreisen mit 11 Proz. Bor gab 1205 cal. statt der berechneten 1722, es ist also eine grosse Wärmemenge ausgetreten, 289 K in unseren Einheiten.

[1]) A. ch. ph. (5) 9, 56. 1876.

Auch Phosphor verhält sich ebenso; es findet bei der Bildung des Phosphoreisens eine starke Wärmeentwicklung statt.

§ 15. Kobalt und seine Verbindungen.

a. Kobalt.

Spezifische Wärme 0·107, Atomwärme 0·063.

b. Kobaltoxyd.

Durch Auflösen von pulverförmigen reduzierten Kobalt in Salzsäure unter Berücksichtigung der Verdünnungswärme dieser sowie der entstandenen Lösung erhielt Thomsen[1])

$$\mathrm{Co} + 2\,\mathrm{H\,Cl\,Aq} = \mathrm{Co\,Cl^2\,Aq} + 2\,H + 162\,K$$

woraus

$$\mathrm{Co} + 2\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{Co\,Cl^2\,Aq} + 948\,K.$$

Die Neutralisationswärme des Kobaltoxyduls mit Salzsäure ist von demselben zu 211 K bestimmt worden; es folgt somit die Bildungswärme desselben

$$\mathrm{Co} + O + \mathrm{H^2O} = \mathrm{Co\,O^2\,H^2} + 634\,K.$$

Dieser Zahl kommt eine von Dulong[2]) angegebene, dass 1 l Sauerstoff beim Verbrennen des Kobalts 5721 cal. giebt, sehr nahe, denn in unseren Einheiten beträgt das 638 K. Freilich beziehen sich die Werte auf verschiedene Stoffe, Hydroxyd einerseits und wasserfreies Oxydul andererseits, doch ist voraussichtlich die Hydratationswärme des Oxyduls nicht gross.

c. Kobaltchlorür.

Über diesen Körper ist ein Teil der nötigen Angaben soeben gemacht worden. Seine Lösungswärme beträgt nach Thomsen (ib.) + 183 K, so dass seine Bildungswärme im festen Zustande wird

$$\mathrm{Co} + 2\,Cl = \mathrm{Co\,Cl^2} + 765\,K.$$

Die Lösungswärme des Salzes $\mathrm{Co\,Cl^2.6\,H^2O}$ fand derselbe[3]) — 29 K; die Bindungswärme des Krystallwassers beträgt daher $212 = 6 \times 35\,K$.

d. Kobaltsulfür.

Spezifische Wärme 0·1251, Atomwärme 0·114 K.

Durch Fällung von Kobaltsulfat mit Schwefelnatrium in wässeriger Lösung erhielt Thomsen[4]) wasserhaltiges Sulfür unter Entwicklung von 163 K, woraus sich die Bildungswärme desselben zu 197 K sich ergiebt.

e. Schwefelsaures Kobaltoxydul.

Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nicht bekannt,

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 14, 413. 1876.
[2]) C. r. 7, 871. 1838.
[3]) J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.
[4]) J. pr. Ch. (2) 19, 6. 1879.

die des krystallisierten, $CoSO^4 . 7 H^2O$ beträgt 0·343, die Atomwärme daher 0·964 *K*.

Favre und Silbermann hatten die Neutralisationswärme des Kobaltsulfats durch Fällen des Salzes mit Kali bestimmt, doch zeigte Thomsen,[1]) dass hierbei der Niederschlag kalihaltig und die Wärmetönung falsch ausfällt; er benutzte statt des Kalis Baryt und erhielt 122 *K*, woraus die Neutralisationswärme gleich 247 *K* folgt. Die Lösungswärme des wasserfreien Sulfats ist nicht bestimmt worden, so dass die Bildungswärme nur für den gelösten Zustand berechnet werden kann; sie beträgt

$$Co + S + 4\,O + Aq = Co\,S\,O^4\,Aq + 2305\,K.$$

Die Lösungswärme des Salzes ist $CoSO^4 . 7 H^2O$ ist $-36\,K$ nach Thomsen, $-33{\cdot}6\,K$ nach Favre und Valson.[2])

f. Kobaltsesquioxyd.

Durch die Einwirkung einer alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron auf gelöstes Kobaltchlorür erhielt Thomsen[3]) Niederschläge, die je nach der Menge des Oxydationsmittels eine verschiedene Zusammensetzung zwischen Co^2O^3 und Co^3O^5 zeigten. Nennt man n die von 2 Co O aufgenommenen Sauerstoffatome und Q die bei der erwähnten Reaktion beobachtete Wärmeentwicklung, so sind folgende Zahlen zu verzeichnen

n	Q
0·991	481 *K*
0·989	481 „
1·347	520 „
1·345	535 „

Die beiden ersten Versuche entsprechen der Formel

$$2\,Co\,Cl^2\,Aq + 4\,NaOH\,Aq + NaO\,Cl\,Aq = (4 + n)\,Na\,Cl\,Aq + Co^2O^3 + 481\,K.$$

Die beiden letzten dagegen

$$2\,Co\,Cl^2\,Aq + 4\,NaOH\,Aq + 2\,NaOCl\,Aq = (4 + n)\,NaCl\,Aq + Co^2O^{2+n} + (2 - n)\,Na\,O\,Cl\,Aq + 528\,K.$$

Da die Zersetzung des Kobaltchlorürs durch Natron für zwei Atome des ersteren 127 *K* entwickelt, und die Zerlegung des unterchlorigsauren Natrons in Chlornatrium und Sauerstoff 132 *K*, so lässt sich die Oxydationswärme des Kobaltoxydulhydrats zu dem höheren Oxyd durch gasförmigen Sauerstoff leicht berechnen; für die erste Reaktion folgt

---

[1]) Pogg. 143, 377. 1871.
[2]) C. r. 73. 1148. 1871.
[3]) J. pr. Ch. 14, 413. 1876.

224 K, und auf ein Atom Sauerstoff umgerechnet 226 K. Die Oxydationswärme bei der zweiten Reaktion beträgt 528 — 127 — n·132 = 223 K, also ebensoviel, als bei der ersten, obwohl um ein Drittel mehr Sauerstoff aufgenommen worden ist. Die weitere Oxydation des Sesquioxyds bis zum Dioxyd erfolgt also fast ohne alle Wärmetönung.

Mit Säuren zerfällt Kobaltsesquioxyd leicht in Oxydulsalz und Sauerstoff. Die Neutralisationswärme des ersteren liegt der Oxydationswärme des Oxyduls nahe; für Salzsäure und Salpetersäure beträgt sie 211 K, also etwas weniger, für Schwefelsäure 247 K, also mehr. Indessen erfolgt doch wohl die Zersetzung mit Salzsäure oder Salpetersäure unter sonst gleichen Umständen lebhafter, als mit Schwefelsäure.

§ 16. Nickel und seine Verbindungen.

a. Nickel.

Spezifische Wärme 0·108, Atomwärme 0·064 K.

b. Nickeloxyd.

Spezifische Wärme 0·1588, Atomwärme 0·119 K.

Von Dulong[1]) liegt eine Bestimmung vor, dass 1 l Sauerstoff beim Verbrennen des Nickels 5333 cal. entwickelt; für O = 16 g beträgt dies 595 K. Es ist wahrscheinlich, dass diese Zahl sich auf Nickelmonoxyd, N O, bezieht, da das Sesquioxyd bei höherer Temperatur Sauerstoff verliert.

Auf anderem Wege hat Thomsen[2]) die Bildungswärme der Nickelverbindungen erschlossen, indem er das pulverförmige Metall in konzentrierter Salzsäure auflöste. Es wurden Korrektionen angebracht sowohl für die Verdünnung der Salzsäure wie für die der Nickelchlorürlösung, sowie endlich für den mit dem Wasserstoff entweichenden Dampf. Als Resultat ergab sich

$$\mathbf{Ni} + 2\,\mathrm{H\,Cl\,Aq} = \mathrm{Ni\,Cl^2\,Aq} + 2\,H\;150{\cdot}6\;K.$$

Daraus folgt die Bildungswärme des wässerigen Chlorürs

$$\mathbf{Ni} + 2\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{Ni\,Cl^2\,Aq} + 937\;K.$$

Die Neutralisationswärme des Nickelchlorürs ist von Favre und Silbermann[3]) und von Thomsen[4]) bestimmt worden, indem das Salz mit Kali zersetzt, oder durch Wechselzersetzung von Nickelsulfat mit Chlorbaryum gebildet wurde. Thomsen erhielt (vgl. S. 148) 226 K; damit folgt die Bildungswärme des Hydroxyds

$$\mathbf{Ni} + O + \mathrm{H^2O} = \mathbf{Ni\,O^2H^2} + 608\;K.$$

[1]) C. r. 7, 871. 1838.
[2]) J. pr. Ch. (2) 14, 413. 1876.
[3]) A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.
[4]) Pogg. 143, 377. 1871.

c. Nickelchlorür.

Aus der soeben mitgeteilten Bildungswärme des wässerigen Nickelchlorürs folgt die des festen unter Zuhilfenahme der Lösungswärme desselben, welche von Thomsen[1]) auf 192 *K* bestimmt wurde. Wir haben demnach

$$Ni + 2\,Cl = Ni\,Cl^2 + 745\,K.$$

Das krystallisierte Salz $Ni\,Cl^2 . 6\,H^2O$ löst sich nach demselben Autor[2]) unter Wärmebindung, $-11\,K$, auf. Die Bindungswärme der sechs Wasseratome beträgt 203 *K*, durchschnittlich 34 *K* auf jedes.

d. Nickelsulfid.

Spezifische Wärme 0·1281, Atomwärme 0·116 *K*.

Durch Fällung von Nickelsulfatlösung mit Schwefelnatrium erhielt Thomsen hydratisches Schwefelnickel unter Entwicklung von 151 *K*, woraus sich die Bildungswärme desselben ergiebt

$$Ni + S + H^2O = Ni\,S . H^2O + 174\,K.$$

e. Nickelsulfat.

Spezifische Wärme des krystallisierten Salzes, $Ni\,SO^4 \cdot 6\,H^2O$, 0·285, Atomwärme 0·771 *K*.

Die Neutralisationswärme ist schon oben mitgeteilt worden (S. 148); sie beträgt 261 *K* nach Thomsen; früher hatten sie Favre und Silbermann bestimmt. Für das wasserfreie Sulfat liegt keine Bestimmung der Lösungswärme vor; das Salz $Ni\,SO^4 \cdot 7\,H^2O$ löst sich nach Thomsen (l. c.) mit $-43\,K$ in Wasser auf. Die Bildungswärme dieses Salzes beträgt

$$Ni + S + 4\,O + 7\,H^2O = Ni\,SO^4 \cdot 7\,H^2O + 2336\,K.$$

Favre und Valson[3]) fanden die Lösungswärme des festen Salzes $-39\,K$.

f. Nickelsesquioxyd.

Bei der Einwirkung einer alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron auf Nickelchlorürlösung entsteht ein schwarzer, leicht zersetzlicher Niederschlag, der je nach dem Verhältnis der zusammenwirkenden Stoffe verschiedene Zusammensetzung hat, insbesondere häufig weniger Sauerstoff enthält, als der Formel des Sesquioxyds entspricht. Thomsen hat[4]) die entsprechende Wärmeentwicklung Q und gleichzeitig die von $2\,Ni\,O$ aufgenommene Sauerstoffmenge n bestimmt, beide betragen

---

[1]) J. pr. Ch. 14, 413. 1876.
[2]) J. pr. Ch. 16, 324. 1877.
[3]) C. r. 73, 1148. 1871.
[4]) J. pr. Ch. (2) 14, 422. 1876.

n = 0·690	Q = 182 K	Q' = — 7·7	Q'' = — 11·1
0·890	209 „	— 7·9	— 8·8
1·079	221 „	— 19·3	— 17·9
0·788	191 „	— 10·8	— 10·8

Somit ist nur im dritten Versuch das Sesquioxyd vollständig entstanden. Die Reaktion entspricht der Formel

$$2\,NiCl^2Aq + 4\,NaOHAq + NaOClAq = 4\,NaClAq + Ni^2O^2O^n + n\,NaClAq + (1-n)\,NaOClAq + Q.$$

Die Wärmetönung bei der Umwandlung des unterchlorigsauren Natrons in Chlornatrium und Sauerstoff beträgt (vgl. S. 171) 130 *K*, die bei der Zersetzung des Nickelchlorürs durch Natron $2 \times 49 = 98\,K$. Von den beobachteten Wärmetönungen muss somit $98\,K + n \cdot 130\,K$ abgezogen werden, um die Bindungswärme des Sauerstoffs am Nickeloxydul zu erhalten. Es folgen die Zahlen, welche ich oben unter Q' verzeichnet habe; sie sind negativ, die Bindung des Sauerstoffs findet also unter Wärmeabsorption statt. Berechnet man sie auf ein Atom Sauerstoff, so folgen die unter Q'' verzeichneten Zahlen. Dieselben zeigen ziemlich starke Unterschiede, ihr Mittelwert ist rund — 13 *K*, so dass man setzen kann

$$2\,NiO^2H^2 + O + H^2O = Ni^2O^3 \cdot 3\,H^2O - 13\,K.$$

Nickel steht durch dies Verhalten in scharfem Gegensatze zu Eisen und Kobalt, deren Oxydule beide positive Oxydationswärme zeigen. Auch die Schwierigkeit der Bildung und die Leichtigkeit der Zersetzung des Nickelsesquioxyds entspricht der negativen Oxydationswärme des Nickels.

Zink und seine Verbindungen.

a. Zink.

Spezifische Wärme 0·0955, Atomwärme 0·062 *K*.

Die Schmelzwärme ist von Person gleich 28·13 cal. für ein Gramm, also 18·4 *K* für ein Atomgewicht gefunden worden.

b. Zinkoxyd.

Spezifische Wärme 0·1248, Atomwärme 0·101 *K*.

1. Da das Zink mit Sauerstoff nur ein Oxyd bildet, so sind die Angaben von C. Despretz[1]) und Dulong,[2]) dass 1 g Sauerstoff beim Verbrennen mit Zink 53 *K* und dass 1 l Sauerstoff 75·8 *K* giebt, benutzbar. In unseren Einheiten betragen diese Zahlen 850 und 848 *K*, kommen

[1]) A. ch. ph. 37, 180. 1827.

[2]) C. r. 7, 871. 1838.

sich also sehr nahe. Etwas höhere Werte fand Andrews,[1] nämlich 7710 cal. pro Liter oder 859 *K* für O = 16 g.

Auf indirektem Wege hat zuerst Hess[2] die Oxydationswärme des Zinkoxyds bestimmt, indem er dasselbe in verdünnter Salzsäure auflöste. Zieht man von der so erhaltenen Zahl die Auflösungswärme des Zinkoxyds in Salzsäure ab und fügt die Bildungswärme des Wassers hinzu, so resultiert die Oxydationswärme des Zinks.

Später hat Woods[3] denselben Versuch mit Schwefelsäure gemacht, und dieselbe Rechnung ausgeführt. Über das Prinzip der letzteren geriet er in einen Prioritätsstreit mit Joule und Favre und Silbermann, der indessen gegenstandslos ist, weil Hess allein Anspruch darauf hat.

Hess hat bei der Auflösung des Zinks in Salzsäure 350 *K* erhalten; Favre und Silbermann[4] fanden 333 *K*, während Thomsen[5] in vier mit aller Sorgfalt ausgeführten Versuchen 342 *K* erhielt. Da somit

$$\mathrm{Zn} + 2\,\mathrm{H\,Cl\,Aq} = \mathrm{Zn\,Cl^2\,Aq} + 2H + 342\,K$$

ist, so folgt

$$\mathrm{Zn} + 2\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{Zn\,Cl^2\,Aq} + 1128\,K$$

für die Bildungswärme des wässerigen Zinkchlorids.

Die Neutralisationswärme desselben, bezogen auf Zinkhydroxyd, ist von Thomsen (vgl. S. 148) gleich 199 *K* gefunden worden, so dass die Bildungswärme des Hydroxyds

$$\mathrm{Zn} + O + \mathrm{H^2O} = \mathrm{Zn\,O^2H^2} + 827\,K$$

beträgt.

3. Was die Bildungswärme des Oxyds selbst anlangt, so hat Marignac[6] die Lösungswärme desselben in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $\mathrm{H^2SO^4 \cdot 25\,H^2O}$ gleich 214 *K* gefunden; für verdünnte Säure macht das 208 *K*. Die Neutralisationswärme des Hydroxyds mit Schwefelsäure bestimmte Thomsen zu 234 *K*, so dass der Übergang dieses in das Oxyd und Wasser 26 *K* entwickeln würde; die Bildungswärme des Oxyds beträgt somit 827 + 26 = 853 *K*, sehr nahe den älteren Werten von Despretz, Dulong und Andrews. Hess[7] hat früher die Lösungswärme des Oxyds in Schwefelsäure gleich 257 *K*, in Salzsäure gleich 204 *K* gefunden.

c. Zinkchlorid.

Spezifische Wärme 0·136, Atomwärme 0·186 *K*.

---

[1] Phil. Mag. 132, 321. 1848.
[2] Pogg. 56, 601. 1842.
[3] Phil. Mag. (4) 2, 270. 1851 und ib. (4) 4, 377. 1858.
[4] A. ch. ph. (3) 37, 445. 1853.
[5] J. pr. Ch. 11, 408. 1875.
[6] Arch. ph. nat. 42, 209.
[7] Pogg. 56, 593. 1842.

1. In den soeben mitgeteilten Versuchen von Hess, Woods, Favre und Silbermann und Thomsen über die Einwirkung von Zink auf Salzsäure sind die Daten für die Bildungswärme des gelösten Chlorzinks enthalten; sie ergeben nach Thomsen

$$Zn + 2\,Cl + Aq = Zn\,Cl^2\,Aq + 1128\,K.$$

Andrews[1]) hat diesen Wert direkt bestimmt, indem er Chlor, Zink und Wasser auf einander wirken liess; er fand 1125 K, fast dieselbe Zahl wie Thomsen. Die Lösungswärme des Chlorzinks hat Andrews dagegen ziemlich falsch beobachtet; er erhielt 115 K; Favre und Silbermann[2]) fanden 124 K, während Thomsen[3]) sie zu 156 K bestimmte; die älteren Autoren hatten vermutlich mit wasserhaltigen Präparaten gearbeitet. Dadurch wird die Bildungswärme des festen Chlorids

$$Zn + 2\,Cl = Zn\,Cl^2 + 972\,K.$$

2. Festes Chlorzink absorbiert Ammoniak und bildet dabei drei Verbindungen. Die Wärmeentwicklungen, welche diesen Vorgängen entsprechen, sind von Isambert[4]) gemessen worden, indem die Stoffe in verdünnter Salzsäure gelöst wurden und indem die hierbei entwickelte Wärme mit der, die der Lösung des Zinkchlorids und der Neutralisation des Ammoniaks entspricht, verglichen wurde. Auf diese Weise ergab sich für $Zn\,Cl^2 \cdot 2\,N\,H^3$ 442 K, für $Zn\,Cl^2 \cdot 4\,N\,H^3$ 680 K, für $Zn\,Cl^2 \cdot 6\,N\,H^3$ 900 K. Auf ein Atom Ammoniak bezogen, macht das 221, 170 und 150 K. Die Zahlen sind recht erheblich, sie enthalten indessen die Kondensationswärme des Ammoniaks.

André[5]) hat einige auf nassem Wege hergestellte ammoniakhaltige Zinkchloride untersucht; er fand

	Lösungswärme in Salzsäure	Bildungswärme
$5\,N\,H^3 . Zn\,Cl^2 . H^2\,O$	469	747
$8\,N\,H^3 . 4\,Zn\,Cl^2 . H^2\,O$	550	1770

Die Bildungswärmen beziehen sich auf die Komponenten $N\,H^3$, $Zn\,Cl^2$ und $H^2\,O$; für ein $N\,H^3$ kommt 149 K und 221 K, wie oben. Ein Doppelsalz $3\,Zn\,Cl^2 \cdot 6\,N\,H^4\,Cl \cdot H^2\,O$ gab die Lösungswärme 65 K.

3. Durch verschiedene Methoden erhielt G. André[6]) eine Reihe von Oxychloriden des Zinks, von denen ich tabellarisch die Formeln, die Lösungswärmen in verdünnter Salzsäure und die hieraus berechneten

---

[1]) Pogg. 59, 437. 1843.
[2]) A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.
[3]) J. pr. Ch. (2) 11. 408. 1875.
[4]) C. r. 86, 969. 1878.
[5]) A. ch. ph. (6) 3, 82. 1884.
[6]) A. ch. ph. (6) 3, 93. 1884.

Bildungswärmen zusammenstelle, letztere bezogen auf wasserfreies Chlorzink, Zinkoxyd und Wasser.

$ZnCl^2.4ZnO.11H^2O$	766 *K*	64 *K*
$ZnCl^2.3ZnO.5H^2O$	607 „	56 „
$ZnCl^2.5ZnO.8H^2O$	956 „	50 „
$ZnCl^2.8ZnO.10H^2O$	1476 „	28 „

Die Zahlen sind alle sehr klein und liegen weit unter der Hydratationswärme des Zinkchlorids.

d. Zinkbromid.

1. Andrews hat durch Wechselwirkung von Brom, Zink und Wasser die Bildungswärme des gelösten Zinkbromid auf 2586 cal. Fahrenheit für 1 g Zink bestimmt, also in unseren Einheiten 938 *K* gefunden. Thomsen[1]) zerlegte Zinksulfat mit Brombaryum, wobei 57 *K* frei wurden. Daraus folgt die Neutralisationswärme des Salzes gleich 201 *K* und die Bildungswärme in wässeriger Lösung

$$Zn + 2Br + Aq = ZnBr^2 Aq + 910\,K.$$

Die Lösungswärme des festen Salzes beträgt nach Thomsen 150 *K*, nach Andrews 110 *K*; mit ersterer Zahl folgt die Bildungswärme desselben

$$Zn + 2Br = ZnBr^2 + 760\,K.$$

2. Ähnlich wie die Zinkoxychloride und ihre Ammoniakverbindungen sind eine Reihe vom Zinkbromid sich ableitender Verbindungen von André[2]) durch Auflösen in Bromwasserstoffsäure untersucht worden. Die Resultate sind nachstehend wie oben mitgeteilt

	Lösungswärme in Bromwasserstoff	Bildungswärme
$3ZnBr^2.6NH^3.H^2O$	365 *K*	1321 *K*
$3ZnBr^2.8NH^3.2H^2O$	— „	1451 „
$ZnBr^2.5NH^3$	376 „	822 „
$ZnBr^2.NH^4Br.H^2O$	— 18 „[3])	29 „
$ZnBr^2.4ZnO.13H^2O$	776 „	34 „
$ZnBr^2.4ZnO.19H^2O$	780 „	30 „
$ZnBr^2.6ZnO.25H^2O$	1083 „	62 „

Die Bildungswärmen der Oxybromide sind alle sehr klein und werden stark negativ, wenn man das Wasser als fest annimmt.

e. Zinkjodid.

Auch die Bildung des Zinkjodids bewerkstelligte Andrews (l. c.) durch Wechselwirkung von Zink, Jod und Wasser; er fand 625 *K*.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 12, 275. [2]) A. ch. ph. (6) 3, 97. 1874.

[3]) In Wasser gelöst.

Die Neutralisationswärme des Salzes ist von Thomsen[1]) bestimmt und gleich 201 *K* gefunden worden. Daraus folgt die Bildungswärme des gelösten Salzes

$$Zn + 2\,J + Aq = Zn\,J^2\,Aq + 605\,K.$$

Die Lösungswärme bestimmte Andrews zu 89 *K*, Thomsen dagegen zu 113 *K*. Mit letzterem Werte folgt

$$Zn + 2\,J = Zn\,J^2 + 492\,K.$$

f. Schwefelzink.

Spezifische Wärme 0·123, Atomwärme 0·120 *K*.

1. Die Bildungswärme des hydratischen Schwefelzinks ist von Berthelot[2]) und Thomsen[3]) bestimmt worden. Der erstere fällte Zinkacetat mit Schwefelnatrium und leitet daraus ab

$$ZnO + H^2\,S\,Aq = Zn\,S \cdot n\,H^2\,O + Aq + 192\,K,$$

woraus die Bildungswärme 408 *K* folgt.

Thomsen[3]) fällte Zinksulfat mit Natriumsulfid; die Wärmetönung betrug 181 *K*; daraus folgt die Bildungswärme des Schwefelzinks

$$Zn + S + n\,H^2\,O = Zn\,S.n\,H^2\,O + 396\,K.$$

2. Wie bekannt, werden einige Metallsalze durch Schwefelwasserstoff gefällt, andere nicht. Berthelot und Thomsen haben diese Thatsache mit den Wärmetönungen bei diesem Vorgang in Zusammenhang gebracht, indem sie darauf hinwiesen, dass diejenigen Metallsalze gefällt werden, bei deren Zersetzung mit Schwefelwasserstoff Wärme frei wird, und umgekehrt. Zink gehört nach dieser Betrachtungsweise zu den Metallen, die durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, denn bei der Zerlegung des Nitrats würden 19 *K* absorbiert werden, wenn man Schwefelwasserstofflösung anwendet. Nun ist aber die Absorptionswärme des Schwefelwasserstoffs 46 *K*; bei der Anwendung des Gases wird daher die Reaktionswärme positiv, 27 *K*, ohne dass doch Zinklösungen sich anders gegen Schwefelwasserstoffgas verhalten, als gegen Schwefelwasserstoffwasser.

Mehr noch widersprechen jener Erklärung folgende Thatsachen. Neutrales Zinknitrat in wässeriger Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nahezu völlig zersetzt, indem bei äquivalenten Mengen beider nur etwa 5 Proz. Zink in Lösung bleiben, bei mehr Schwefelwasserstoff noch viel weniger; eine freie Salpetersäure enthaltende Lösung erfährt

---

[1]) Th. U. III, 283. [2]) A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.

[3]) J. pr. Ch. (2) 19, 6. 1879.

noch Zersetzung, wenn die Menge der freien Säure gering ist, vermehrt man diese, so erfolgt keine Zersetzung mehr. Nun bringt die Vermischung von Zinknitrat mit Salpetersäure keine erheblichen Wärmewirkungen hervor; die Wärmetönung bei der Zersetzung der neutralen und der sauren Lösung ist daher ganz dieselbe und dennoch erfolgt sie in einem Falle, im anderen nicht.

Endlich verdient bemerkt zu werden, dass bei der Zersetzung des Zinksulfats durch Schwefelwasserstoff die Wärmeabsorption viel grösser als beim Nitrat wird, 50 *K* statt 19 *K*; trotzdem wird neutrales Sulfat vollständiger durch Schwefelwasserstoff gefällt, als das Nitrat oder Chlorid.

Alle diese Einzelheiten beweisen, dass die ausschliessliche Berücksichtigung der thermischen Erscheinungen den Thatsachen nur in sehr unvollständiger Weise gerecht zu werden vermag. Die genauere Untersuchung der hier massgebenden Verhältnisse gehört in den zweiten Teil dieses Bandes; hier handelte es sich nur darum, an der von mehreren Seiten gegebenen und vielfach wiederholten Darstellung der besprochenen Beziehungen die erforderliche Kritik zu üben.

3. Durch Einwirkung von Zinksulfat auf das doppelte Äquivalent Natriumsulfhydrür erhielt Thomsen (l. c.) eine klare Lösung, welche mit Säuren und Basen einen Niederschlag giebt und offenbar Zinksulfhydrür, $Zn S^2 H^2$, enthält. Die Wärmetönung ist dabei 134·5 *K*, woraus sich die Bildungswärme ergiebt

$$\mathbf{Zn} + 2\,H + 2\,\mathbf{S} + Aq = Zn\,S^2\,H^2\,Aq + 500\,K.$$

Für die Bildung des Sulfhydrürs aus Schwefelzink und Schwefelwasserstoff folgt 31 *K*.

g. Zinksulfat.

Spezifische Wärme 0·174, Atomwärme 0·280 *K*.

Für das Salz $Zn SO^4 . H^2 O$ sind die Zahlen 0·202 und 0·362 *K*, für $Zn SO^4 . 2 H^2 O$ 0·224 und 0.442 *K*, für $ZnSO^4 . 7 H^2 O$ endlich 0·338 und 0·970 *K*.

1. Hess[1]) hat Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und dabei eine Wärmeentwicklung von 403 *K* gefunden. Daraus folgt die Bildungswärme des gelösten Salzes gleich 2511 *K*. Auch ist die Neutralisationswärme des Zinksulfats wiederholt bestimmt worden, so von Hess, Andrews, Favre und Silbermann, Marignac. Thomsen ermittelte die Neutralisationswärme in Bezug auf das Hydroxyd zu 234 *K*, was mit

[1]) Pogg. 56, 593 1842.

der Bildungswärme desselben und der Schwefelsäure die Bildungswärme des gelösten Zinksulfats ergiebt

$$\mathrm{Zn} + \mathrm{S} + 4\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{ZnSO^4\,Aq} + 2485\,K.$$

Die Lösungswärme des Sulfats ist gleichfalls häufig bestimmt worden, von Hess, Graham, Favre und Silbermann, zuletzt von Thomsen. Dieser fand für das wasserfreie Sulfat 185 *K*, so dass die Bildungswärme des festen Salzes wird

$$\mathrm{Zn} + \mathrm{S} + 4\,O = \mathrm{Zn\,S\,O^4} + 2300\,K.$$

In Bezug auf das krystallwasserhaltige Zinksulfat liegt von Thomsen eine Reihe von Bestimmungen an teilweise entwässerten Salzproben vor. Die Ergebnisse sind indessen, ähnlich wie beim Magnesiumsulfat, so wenig durchsichtig, dass ich sie nicht einzeln wiedergebe. Desgleichen soll hier auf die entsprechende Untersuchung des Zinkkaliumsulfats hingewiesen werden. Beide Stoffe sind schon früher von Graham untersucht worden, desgleichen haben Favre und Valson[1]) eine Reihe entsprechende Lösungswärmen gemessen.

h. Salpetersaures Zinkoxyd.

Auf die älteren Versuche über die Neutralisationswärme des Zinknitrats von Seiten der beim Sulfat genannten Forscher mag hier nur hingewiesen werden. Auch die von Thomsen bestimmte Zahl, 199 *K*, ist schon (S. 148) erwähnt worden. Die Bildungswärme des gelösten Salzes folgt daraus

$$\mathrm{Zn} + 2\,N + 6\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{Zn\,N^2\,O^6\,Aq} + 1323\,K.$$

Thomsen[2]) bestimmte ferner die Lösungswärme des krystallisierten Nitrats, $\mathrm{Zn\,N^2\,O^6 . 6\,H^2\,O}$ zu $-58\,K$.

§ 18. Cadmium und seine Verbindungen.

a. Cadmium.

Spezifische Wärme 0·0567, Atomwärme 0·063 *K*.

Person fand die Schmelzwärme 13·66 cal. für ein Gramm; in unseren Einheiten ist das 15·3 *K*.

b. Cadmiumoxyd.

Durch Auflösen von Cadmium in Salzsäure erhielt Thomsen[3]) nach Anbringung der Korrektionen

$$\mathrm{Cd} + 2\,\mathrm{H\,Cl\,Aq} = \mathrm{Cd\,Cl^2\,Aq} + 2\,H + 176\,K.$$

Daraus folgt die Bildungswärme des gelösten Cadmiumchlorids zu

[1]) C. r. 73, 1148. 1871. [2]) J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1878.
[3]) J. pr. Ch. 11, 414. 1875.

963 K, und da (vgl. S. 148) die Neutralisationswärme dieses Salzes 203 K beträgt, so ist die Bildungswärme des Hydroxyds

$$Cd + O + H^2O = Cd\,O^2H^2 + 657\,K.$$

Eine früher von Ditte[1]) ausgeführte Bestimmung hat 305 ergeben, doch zeigt Thomsen ausführlich[2]) dass dieselbe zahlreiche Fehler enthält.

c. Cadmiumchlorid.

Die Bildungswärme dieses Salzes im gelösten Zustande ist oben zu 962 K angegeben worden. Bei der Lösung des festen Salzes entwickelt sich nach Thomsen 30 K, so dass für das feste Salz kommt

$$Cd + 2\,Cl = Cd\,Cl^2 + 932\,K.$$

d. Cadmiumbromid und -jodid.

Bei der Zerlegung von Lösungen des Cadmiumbromids und -jodids mit äquivalenten Mengen Natron fand Thomsen[3]) dass die sonst bei löslichen Verbindungen ausnahmslos beobachtete Gleichheit der Neutralisationswärme der drei Haloidwasserstoffsäuren hier nicht stattfindet. Während das Chlorid bei dieser Reaktion 72 K giebt, erscheinen beim Bromid nur 59 K und beim Jodid gar 31 K; daraus folgen die Neutralisationswärmen für

2 H Cl	203 K
2 H Br	216 „
2 H J	242 „

Thomsen kontrollierte diese Zahlen, indem er Chlor-, Brom- und Jodbaryum mit Schwefelsäure und mit Cadmiumsulfat zersetzte. Die Reaktion der Schwefelsäure auf die drei Barytsalze ergab 96, 95 und 96 K, die des Cadmiumsulfats 57, 68 und 96 K. Nun ist die Neutralisationswärme des Cadmiumsulfats (S. 148) gleich 242 K gefunden worden, so dass sich aus den vorstehenden Zahlen die Neutralisationswärmen wie folgt ergeben

H Cl	203 K
H Br	215 „
H J	242 „

völlig übereinstimmend mit den obigen Werten.

Diese Abweichung von dem Gesetze der Thermoneutralität steht in offenbarem Zusammenhange mit den eigentümlichen Eigenschaften der Lösungen dieser Salze in Bezug auf ihr Verhalten gegen den elektri-

[1]) A. ch. ph. (4) 21, 52. [2]) Th. U. III, 278.
[3]) Th. U. III, 279.

schen Strom (vgl. I, 561). Dort war der Schluss gezogen worden, dass in den fraglichen Lösungen die Cadmiumsalze grössere Molekularkomplexe bilden, als die meisten anderen Metallsalze, und zwar das Jodcadmium die grössten, Bromcadmium kleinere, während das Chlorid sich einigermassen den anderen Salzen anschloss. Damit steht in völliger Übereinstimmung, dass die Neutralisationswärme des Jodcadmiums in wässeriger Lösung die grösste ist; bei diesem ist ein Teil der Arbeit, welche zur Zerteilung der Molekularkomplexe des festen Salzes erforderlich wäre, nicht gethan, und vergrössert die Neutralisationswärme.

Die Bildungswärmen der gelösten Haloidverbindungen des Cadmiums sind demnach

$$Cd + 2\,Cl + Aq = Cd\,Cl^2\,Aq + 962\,K$$
$$Cd + 2\,Br + Aq = Cd\,Br^2\,Aq + 756\,K$$
$$Cd + 2\,J + Aq = Cd\,J^2\,Aq + 479\,K.$$

Die der festen Salze betragen

$$Cd + 2\,Cl = Cd\,Cl^2 + 932\,K$$
$$Cd + 2\,Br = Cd\,Br^2 + 752\,K$$
$$Cd + 2\,J = Cd\,J^2 + 488\,K,$$

denn die Lösungswärmen sind resp. $+30\,K$, $+4{\cdot}4\,K$ und $-9{\cdot}6\,K$ nach Thomsens Bestimmungen.

c. Schwefelcadmium.

Cadmiumsulfat wird nach Thomsen von Schwefelnatrium unter Entwicklung von 271 K niedergeschlagen; die Bildungswärme des Sulfids folgt hieraus

$$Cd + S + x\,H^2O = Cd\,S.x\,H^2O + 324\,K.$$

Bei der Zersetzung von Cadmiumnitrat mit gelöstem Schwefelwasserstoff werden 71 K frei, bei der des Chlorids ebensoviel, bei der des Sulfats 40 K. Cadmiumsalze werden auch, selbst in schwachsaurer Lösung, durch Schwefelwasserstoff gefällt. Indessen genügt schon Salzsäure von mittlerer Konzentration, die Fällung unvollständig zu machen, oder zu verhindern. Thomsen weist[1]) darauf hin, dass bei stärkerer Konzentration der Salzsäure die Wärmetönung abnimmt, und dem entsprechend die Säure lösend wirkt. Nun ist die Verdünnungswärme von $H^2Cl^2.6\,H^2O$ 79 K, die von $H^2Cl^2.10\,H^2O$ nur 47 K; die Grenze würde also etwa bei $H^2Cl^2.7\,H^2O$ liegen; dieser Zusammensetzung entspricht ein Gehalt von 36 Proz. Chlorwasserstoff, es ist also die Kon-

[1]) Th. U. III, 461.

zentration, bei welcher die Säure stark raucht, während schon viel schwächere Säure die Fällung verhindert.

f. Schwefelsaures Cadmiumoxyd.

Favre und Silbermann[1]) haben durch Fällen des Cadmiumsulfats mit Kali die Neutralisationswärme zu bestimmen gesucht, doch zeigte Thomsen,[2]) dass hierbei basische Salze entstehen, welche das Resultat fälschen. Er selbst wandte zur Fällung Baryt an und fand für die Reaktion 131 *K*. Da die Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts 369 *K* beträgt, so ist die des Cadmiumsulfats 238 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme

$$\mathrm{Cd} + \mathrm{S} + 4\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{Cd\,SO^4\,Aq} + 2319\,K.$$

Die Bildungswärme des wasserfreien Salzes ist nach Thomsen + 107 *K*, so dass die Bildungswärme desselben 2212 *K* beträgt. Derselbe hat ferner die Lösungswärme des Salzes $\mathrm{Cd\,SO^4 . {}^8/_3\,H^2\,O}$ und eines Entwässerungsproduktes mit etwa einem Atom Wasser bestimmt; er erhielt für $\mathrm{Cd\,SO^4 . {}^8/_3\,H^2\,O}$ 60·5 und für $\mathrm{CdSO^4 . H^2\,O}$ 26·6 *K*; daraus folgt dass das erste Wasseratom mit stärkerer Wärmeentwicklung gebunden ist, als die anderen. Favre und Valson[3]) fanden die Lösungswärme des wasserfreien Salzes gleichfalls + 107 *K*, die des Salzes mit $\mathrm{H^2\,O}$ 60 *K*.

g. Salpetersaures Cadmiumoxyd.

Durch Fällen von Cadmiumnitrat mit Kali haben Favre und Silbermann, durch Fällen von Cadmiumsulfat mit Baryumnitrat hat Thomsen die Neutralisationswärme des Cadmiumnitrats bestimmt; der letztere erhielt 206 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme

$$\mathrm{Cd} + 2\,N + 6\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{Cd\,N^2\,O^6\,Aq} + 1161\,K.$$

Thomsen bestimmte ferner die Lösungswärme der Salze mit einem und mit vier Atomen Krystallwasser zu + 42 und — 50 *K*.

h. Kohlensaures Cadmiumoxyd.

Beim Niederschlagen von Cadmiumsulfat mit Natriumcarbonat fand Thomsen[4]) eine Wärmetönung von + 4 *K*, woraus die Bildungswärme des Carbonats sich auf 1819 *K* berechnet

$$\mathrm{Cd} + \mathrm{C} + 3\,O = \mathrm{Cd\,C\,O^3} + 1819\,K.$$

§ 19. **Kupfer und seine Verbindungen.**

a. Kupfer.

Spezifische Wärme 0·0952, Atomwärme 0·060 *K*.

b. Kupferoxyd.

---

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 413. 1853.
[2]) Th. U. I, 342.
[3]) C. r. 73, 1148. 1871.
[4]) J. pr. Ch. (2) 21, 40. 1880.

Spezifische Wärme 0·142, Atomwärme 0·113 *K*.

1. Bei der unmittelbaren Verbrennung des Kupfers im Sauerstoff erhielt Dulong[1]) 429 *K*, Andrews[2]) für dieselbe Reaktion 383 *K*. Neuere direkte Bestimmungen haben wir nicht, wohl aber indirekte, durch Fällung von Kupfersalzen mit Eisen oder Zink. Nach dieser Methode arbeitete Andrews, Favre und Silbermann, und Thomsen. Die ersten beiden benutzten Kupfersulfat und Zink und fanden für die Fällung: Andrews 550, Favre und Silbermann 464 *K*; indessen zeigt Thomsen[3]) dass die Methode unzweckmässig ist, indem mehr als die dem Kupfer äquivalente Menge an Zink gelöst wird. Er selbst benutzte Eisen in Form von Drathnetz und erhielt

$$\mathrm{Cu\,SO^4\,Aq + Fe = Fe\,SO^4\,Aq + Cu} + 372\,K.$$

Dieselbe Reaktion ist von Andrews und von Favre ausgeführt worden, aber mit der Absicht, die Bildungswärme des Eisensulfats daraus zu berechnen; sie hatten 375 und 373 *K* erhalten.

Da die Bildungswärme des gelösten Eisensulfats 2356 *K* beträgt, so folgt die des Kupfersulfats

$$\mathrm{Cu + S} + 4\,O + \mathrm{Aq = CuSO^4\,Aq} + 1984\,K.$$

Da ferner die Lösungswärme des wasserfreien Kupferoxyds in Schwefelsäure 188 *K*, und die Bildungswärme der Schwefelsäure $\mathrm{S} + 3\,O + \mathrm{Aq = H^2\,SO^4\,Aq} + 1424\,K$ ist, so folgt für Kupferoxyd

$$\mathrm{Cu} + O = \mathrm{Cu\,O} + 372\,K$$

ziemlich nahe der Bestimmung von Andrews.

Eine ältere Angabe von Woods[4]) lässt sich nicht benutzen, da die Methode, Auflösen von Kupfer in Salpetersäure, unzuverlässig ist.

c. Kupferchlorid.

1. Andrews[5]) hat Kupfer, Wasser und Chlor in Wechselwirkung gebracht und für 1 l Chlor 2994 cal. erhalten; in unseren Einheiten beträgt das 668 *K*.

Thomsen hat die Lösungswärme des wasserfreien Kupferoxyds in Salzsäure zu 153 *K* bestimmt. Aus der Gleichung

$$\mathrm{Cu\,O + 2\,H\,Cl\,Aq = Cu\,Cl^2\,Aq + H^2\,O} + 153\,K$$

folgt unter Einsetzen der Bildungswärme (372, 786 und 684) die des Kupferchlorids

---

[1]) C. r. 7. 871. 1838.
[2]) Phil. Mag. (3) 32, 321. 1847.
[3]) J. pr. Ch. (2) 12, 271. 1875.
[4]) Phil. Mag. (4) 4, 377. 1852.
[5]) Pogg. 75, 251. 1848.

$$Cu + 2\,Cl + Aq = Cu\,Cl^2\,Aq + 627\,K$$

erheblich niedriger, als Andrews.

Die Lösungswärme des wasserfreien Chlorkupfers hat Andrews viel zu klein zu 68 *K* bestimmt. Favre und Silbermann fanden 99 *K* und Thomsen[1]) stellte den Wert 111 *K* fest. Die Bildungswärme des festen Salzes wird dadurch 516 *K*. Das Salz $Cu^2Cl.2\,H^2O$ löst sich mit 42·0 *K* in Wasser.

2. Eine Arbeit von Raoult,[2]) welcher durch Einwirkung von Chlorwasser auf feinzerteiltes Kupfer im Quecksilbercalorimeter die Bildungswärme des gelösten Kupferchlorids zu 469 *K* gefunden hat, scheint sehr ungenau zu sein. Derselbe hat die Brom- und Jodverbindung untersucht, doch kann auf die Anführung der Zahlen verzichtet werden.

3. Das Kupferchlorid bildet mit Kupferoxyd und Wasser ein basisches Salz, welches mineralogisch unter dem Namen Atakamit bekannt ist. Berthelot[3]) hat eine Probe davon, die die Zusammensetzung $Cu\,Cl^2.3\,Cu\,O.4\,H^2O$ hatte, in Salzsäure gelöst und dabei 330 *K* beobachtet. Da Kupferchlorid sich mit 111 *K* in Wasser und Kupferoxyd mit 153 *K* in Salzsäure löst, so giebt die Grösse $111 + 3 \times 153 - 330 = 240\,K$ die Bildungswärme des Atakamits aus Kupferoxyd, Chlorkupfer und Wasser an. Die Wärmeentwicklung beruht wesentlich auf der Bindung des Wassers, denn entwässerter Atakamit gab 548 *K* beim Auflösen in Salzsäure, so dass für die Verbindung von Kupferchlorid mit Kupferoxyd allein nur 22 *K* bleiben.

d. Kupferbromid.

Durch Fällung von Chlor- und Brombaryum mit Kupfersulfat überzeugte sich Thomsen,[4]) dass die Neutralisationswärmen beider Kupferverbindungen gleich sind; die Bildungswärme des Kupferbromids ist also von der des Chlorids nur um den Unterschied der Bildungswärmen der Chlor- und Bromwasserstoffsäure, 219 *K*, verschieden und beträgt

$$Cu + 2\,Br + Aq = CuBr^2\,Aq + 408\,K.$$

Die Lösungswärme beträgt nach Thomsen + 82·5 *K*; somit ist die Bildungswärme des festen Salzes 326 *K*.

e. Kupferjodid.

Die Verbindung existiert, wie bekannt, in wässeriger Lösung nicht unzersetzt. Da man die Neutralisationswärme von Jodwasserstoffsäure und Kupferoxyd mit Sicherheit gleich der der Chlor- und Bromwasser-

---

[1]) J. pr. Ch. 12, 274. 1875.
[2]) C. r. 59, 45. 1864.
[3]) A. ch. ph. (5) 23, 566. 1881.
[4]) Th. U. III, 283.

stoffsäure setzen kann, so berechnet sich die Bildungswärme des unzersetzten Jodids

$$Cu + 2J + Aq = CuJ^2 Aq + 104 K. (*)$$

Der Stern bedeutet, dass das Jodid für sich nicht existiert und die Bildungswärme daher hypothetisch ist.

Die Bildungswärme des Kupferjodürs, bezogen auf die gleiche Kupfermenge, ist grösser, als die des Jodids, nämlich 163 *K*; dem entspricht das leichte Zerfallen der ersten Verbindung in Jodür und freies Jod.

f. Schwefelkupfer.

Die spezifische Wärme des Sulfürs, Cu^2S, ist 0·1212, die Atomwärme 0·192 *K*.

Bei der Fällung von Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Schwefelnatrium entsteht eine schwarze Flüssigkeit, welche fast nichts absetzt und sich nicht filtrieren lässt. Nimmt man die doppelte Menge Schwefelnatrium, so fällt ein schwarzer Körper, der Formel Cu^4S^3 annähernd entsprechend, nieder, und die Flüssigkeit ist stark gelb gefärbt von aufgelöstem Schwefel. Im ersten Falle ist die Wärmeentwicklung 356 *K*, im zweiten 372 *K*. Thomsen,[1] der diese Beobachtungen und Messungen gemacht hat, betont, dass der erste Wert zu klein ist, weil kein Niederschlag erfolgt, der zweite ist zu gross, weil die Lösung des Schwefels in Schwefelnatrium dazukommt. Das Mittel wird annähernd richtig sein, und daraus ergiebt sich die Bildungswärme des Schwefelkupfers Cu^4S^3 zu $330 K = 4 \times 88 K$.

Halb-Schwefelkupfer, Cu^2S, erhielt Thomsen durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Kupferchlorür, wobei 435 *K* entwickelt wurden. Die Bildungswärme ergiebt sich daraus

$$2Cu + S + Cu^2S + 183 K = 2 \times 91{\cdot}5 K.$$

Auf gleiche Kupfermengen bezogen, ist somit die Bildungswärme des Halb-Schwefelkupfers nur wenig grösser, als die des Schwefelkupfers Cu^4S^3, das letzte Atom Schwefel wird ohne wesentliche Wärmetönung aufgenommen.

Berthelot hatte schon früher[2] Kupfersulfat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dabei + 132 *K* beobachtet. Setzt man voraus, dass hierbei Kupfersulfid, CuS, entstanden ist, so berechnet sich die Bildungswärme 81 *K*, nahe den oben erwähnten Werten.

g. Schwefelsaures Kupferoxyd.

Die spezifische Wärme des wasserfreien Kupfersulfats ist 0·184, die Atomwärme 0·293 *K*.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 19, 4. 1879. [2]) A. ch. ph. (5) 4. 187. 1875.

Für $CuSO^4.H^2O$ ist 0·202 und 0·358 *K*, für $CuSO^4.2H^2O$ ist 0·212 und 0·414 *K*, für $CuSO^4·5H^2O$ endlich 0·247 bis 0·285 und 0·711 bis 0·788 *K* gefunden worden.

Die Bildungswärme dieses Salzes beträgt nach den übereinstimmenden Versuchen von Andrews, Favre und Thomsen, wie oben erwähnt

$$Cu + S + 4\,O + Aq = CuSO^4\,Aq + 1984\,K.$$

Die Lösungswärme ist schon von Graham bestimmt worden, und zwar sowohl die des wasserfreien, wie die des krystallisierten Kupfervitriols. Thomsen [1]) hat dazu eine Reihe mittlerer Hydrate untersucht. Seine Zahlen sind

	Lösungswärme	
$CuSO^4$	158 *K*	—
$CuSO^4 + 1·03\,H^2O$	92·3 „	65·7
$CuSO^4 + 2·227\,H^2O$	54·5 „	103·8
$CuSO^4 + 3·315\,H^2O$	21·2 „	136·8
$CuSO^4 + 4·167\,H^2O$	0·6 „	157·4
$CuSO^4 + 5\,H^2O$	— 27·2 „	185·2

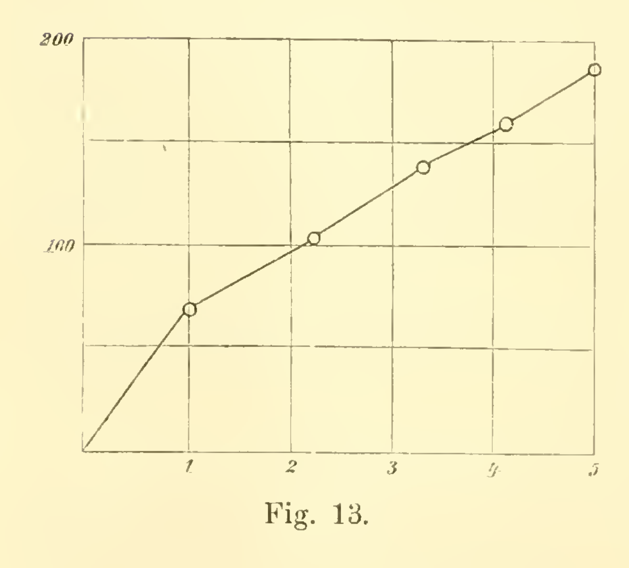


Fig. 13.

Die graphische Darstellung Fig. 13 zeigt ein sehr unregelmässiges Verhalten, ähnlich wie bei den Sulfaten der Magnesia und des Zinks. Das gleiche findet sich bei dem Kupferkaliumsulfat, welches Thomsen auch untersucht hat; ich unterlasse die Anführung der numerischen Einzelheiten.

Mit Thomsens Zahlen stimmen die von Favre und Valson [2]) einigermassen überein.

h. Salpetersaures Kupferoxyd.

Für die Berechnung der Bildungswärme des Kupfernitrats bedienen wir uns, indem wir die Zahlen von Favre und Silbermann und Andrews übergehen, der oben (S. 148) mitgeteilten Neutralisationswärme des Salzes, 149 *K*, woraus die Bildungswärme des gelösten Nitrats folgt

$$Cu + 2\,N + 6\,O + Aq = CuN^2O^6\,Aq + 823\,K.$$

Die Lösungswärme ist von Thomsen für das Salz $CuN^2O^6 + 6H^2O$ zu — 107 *K* bestimmt worden.

[1]) J. pr. Ch. (2) 18, 24. 1878. [2]) C. r. 73, 1148. 1871.

i. Kupferoxydul.

Spezifische Wärme 0·111, Atomwärme 0·159 *K*.

Dulong[1]) und Andrews[2]) haben Kupferoxydul zu Oxyd zu verbrennen gesucht. Aus den hinterlassenen Notizen der ersten ergiebt sich die Zahl 349 *K*; Andrews giebt an, dass der Vorgang schwierig zu realisieren sei; er erhielt im Mittel 366 *K*.

Eine sicherere Methode wendete Thomsen an: durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupferoxydul entsteht glatt Kupfersulfat und Kupfer, wobei 152 *K* frei werden:

$$Cu^2O + H^2SO^4 Aq = CuSO^4 Aq + Cu + 152\,K.$$

Da $CuO + H^2SO^4 Aq = CuSO^4 Aq + 188\,K$,

folgt $Cu^2O = Cu + CuO - 36\,K$

und aus $Cu + O = CuO + 372\,K$

kommt $2\,Cu + O = Cu^2O + 408\,K$.

Weiter unten werden einige Kontrollversuche mitgeteilt werden; das Mittel aller Bestimmungen giebt gerade den obigen Wert 408 *K*.

k. Kupferchlorür.

Spezifische Wärme 0·1383, Atomwärme für Cu^2Cl^2 0·274 *K*.

Durch Wechselwirkung von Kupferoxydul und Salzsäure erhielt Thomsen[3]) Kupferchlorür

$$Cu^2O + 2HCl\,Aq = Cu^2Cl^2 + Aq + 147\,K$$

woraus die Bildungswärme desselben

$$2\,Cu + 2\,Cl = Cu^2Cl^2 + 657\,K \text{ folgt.}$$

Eine zweite Zahl hierfür folgt aus gleichfalls von Thomsen angestellten Oxydationsversuchen, bei welchen das Chlorür durch übermangansaures Kali und Salzsäure in Chlorid übergeführt wird. Auf S. 223 ist angegeben worden, dass bei der Zersetzung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, so dass sich Chlorkalium, Manganchlorür und freier Sauerstoff bildet, 117 *K* für jedes Atom Sauerstoff frei werden. Entwickelt sich statt dessen Chlor, so ist der Unterschied der Bildungswärme von Salzsäure und Wasser, 102 *K*, abzuziehen, so dass auf Cl^2 15 *K* kommen. Bei der Reaktion wurden 619 *K* beobachtet; hiervon müssen noch 8 *K* abgezogen werden, welche bei der Einwirkung von Kupferchlorür, Salzsäure und Wasser ohne Kaliumpermanganat entwickelt werden; alsdann bleiben 611 *K* für die Chlorierung mit Kalium-

[1]) C. r. 7, 871. 1838. [2]) Pogg. 75, 251. 1848.
[3]) J. pr. Ch. (2) 12, 278. 1875.

permanganat und Salzsäure oder 611 — 15 = 596 K für die Chlorierung mit freiem Chlor

$$Cu^2Cl^2 + 2\,Cl^2 + Aq = 2\,CuCl^2Aq + 596\,K.$$

Substituiert man die bekannten Bildungswärmen, so kommt

$$2\,Cu + 2\,Cl = CuCl^2 + 658\,K$$

sehr nahe dem ersten Resultat.

Umgekehrt kann aus der bekannten Bildungswärme des Kupferchlorids die des Chlorürs und weiter die des Oxyduls berechnet werden, wie Thomsen gethan hat; natürlich findet sich dann bei dieser Zahl eine annähernd gleiche Übereinstimmung.

l. Kupferbromür und Kupferjodür.

1. Ganz ähnlich den Versuchen über die Bildungswärme des Kupferchlorürs stellte Thomsen solche über das Bromür und Jodür an, indem er Kupferoxydul mit den freien Säuren reagieren liess. Er erhielt mit Bromwasserstoff 208 K, mit Jodwasserstoff 337 K, während Chlorwasserstoff 147 K gegeben hatte. Die Zahlen sind sehr ungleich, allein die fraglichen Körper scheiden sich in fester Form ab, so dass ihre latente Wärme die Ursache der Ungleichheit sein kann.

Aus diesen Zahlen lassen sich die Bildungswärmen berechnen, wenn man von der des Kupferoxyduls ausgeht. Es folgt

$$2\,Cu + 2\,Br = Cu^2Br^2 + 500\,K$$
$$2\,Cu + 2\,J + Cu^2J^2 + 325\,K.$$

2. Der letzte Wert ist von Thomsen kontrolliert worden, indem er aus Kupfersulfat, Jodkalium und schwefliger Säure Kupferjodür darstellte. Die Gleichung ist

$$2\,CuSO^4Aq + 2KJAq + SO^2Aq = Cu^2J^2 + K^2SO^4 \cdot 2\,H^2SO^4Aq + 287\,K.$$

Eliminiert man die fremden Körper mit Hülfe ihrer bekannten Bildungswärmen, so folgt die Bildungswärme des Kupferjodürs gleich (3968 + 1500 + 788 + 287) — (3382 + 2848 — 22) = 335 K, während der erste Versuch 315 K gegeben hatte. Da hier sehr viel mehr einzelne Daten in die Rechnung eingehen, als oben, so muss jener Zahl der Vorzug eingeräumt werden.

3. Gegen die Zahlen von Thomsen wendet Berthelot[1]) ein, dass sie sich auf das Kupferoxydul stützen, während dieser Stoff schwer ganz rein, namentlich oxydfrei zu erhalten ist. Er hat deshalb festes Kupfer-

[1]) A. ch. ph. (5) 20, 504. 1880.

chlorür mit einer salzsauren Lösung von Barymhyperoxyd, entsprechend einer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd oxydiert und dabei 660 *K* beobachtet

$$Cu^2Cl^2 + 2HCl\,Aq + H^2O^2\,Aq = 2\,CuCl^2\,Aq + 660\,K.$$

Setzt man die bekannten Bildungswärmen ein, so folgt

$$2\,Cu + 2\,Cl = Cu^2Cl^2 + 723\,K.$$

Berthelot zeigt ferner, dass Kupferchlorür mit Salzsäure, je nach dem Mengenverhältnis sehr verschiedene Wärmemengen entwickelt, und meint, dass darin auch eine von Thomsen übersehene Fehlerquelle liege.

In Bezug auf das Kupferjodür kommt Berthelot nach ähnlichen Methoden zu Ergebnissen, welche mit denen von Thomsen gut stimmen, in dem er als Bildungswärme 838 *K* findet. Einzelheiten sind nicht angegeben. Thomsen hat in der That mit Kupferoxydul und Jodwasserstoff einen um 10 *K* kleineren Wert gefunden, was zu Gunsten der Bemerkungen Berthelots zu sprechen scheint.

§. 20. Quecksilber und seine Verbindungen.

a. Quecksilber.

Die spezifische Wärme des Quecksilbers ist im festen und flüssigen Zustande nicht sehr verschieden, 0·0319 und 0·0333; die Atomwärme ist 0·0638 und 0·666 *K*. Ein Gramm Quecksilber verbraucht beim Schmelzen 2·84 cal.; auf das Atomgewicht berechnet 5·68 *K*. Auch dieser Wert erscheint auffallend niedrig.

b. Quecksilberoxydul.

Die Angabe von Woods,[1] nach welcher 1 g Quecksilber bei der Oxydation 118 cal. entwickelt, giebt in unseren Einheiten, wenn Quecksilberoxydul gemeint ist, 472 *K*. Die neueren Bestimmungen geben dafür 422 *K*.

Thomsen[2] reduzierte salpetersaures Quecksilberoxydul mittelst schwefliger Säure zu Metall. Er fand

$$Hg^2N^2O^6\,Aq + SO^2\,Aq = 2Hg + H^2SO^4\,Aq + 2HNO^3\,Aq + 156\,K.$$

Da die Oxydation von schwefliger Säure 636 *K* entwickelt, so kommt auf die des Quecksilbers bei Gegenwart von Salpetersäure

$$2Hg + O + 2\,HNO^3\,Aq = Hg^2N^2O^6\,Aq + 480\,K.$$

In Wirklichkeit war mehr Salpetersäure, als angegeben, vorhanden, da das Oxydulnitrat sich mit reinem Wasser zersetzt, doch ist bei den weiteren Rechnungen darauf Rücksicht genommen worden.

---

[1] Phil. Mag. (4) 4, 377. 1852.

[2] J. pr. Ch. (2) 11, 261. 1875.

Die Fällung derselben Lösung mit Natronlauge ergab nach Abzug der Wärmetönung durch die überschüssige Salpetersäure

$$Hg^2 N^2 O^6 Aq + 2 NaOH Aq = \mathbf{Hg^2 O} + 2 Na N O^3 + 216\ K.$$

Die Neutralisationswärme des Natrons beträgt 274 *K*, für die des Quecksilberoxyduls bleiben somit nur 58 *K*.

Die Oxydationswärme des Quecksilbers ist darnach

$$2Hg + O = 2\mathbf{Hg^2 O} + 422\ K.$$

c. Quecksilberchlorür.

Spezifische Wärme 0·0521, Atomwärme für $Hg^2 Cl^2$ 0·246 *K*.

Dieselbe Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche zu den mitgeteilten Versuchen gedient hatte, wurde mit Chlorkalium gefällt. Es ergab sich

$$Hg^2 N^2 O^6 Aq + 2K Cl Aq = \mathbf{Hg^2 Cl^2} + 2 K N O^3 Aq + 243\ K.$$

Setzt man die Bildungswärme ein, so folgt

$$Hg^2 + Cl^2 = \mathbf{Hg^2 Cl^2} + 826\ K.$$

Die Bildungswärme des Quecksilberchlorürs ist von Andrews[1]) auch unmittelbar gemessen worden, indem er Chlor auf Quecksilber einwirken liess. Er fand, dass 1 g Chlor 822 cal. giebt; in unseren Einheiten sind das 584 *K*. Die Zahl weicht ungewöhnlich stark ab.

Die Bildungswärme des Quecksilberchlorürs ist sehr gross; sie übertrifft weit die des Chlorwasserstoffgases, sogar die der verdünnten Chlorwasserstoffsäure. Demnach findet eine Zerlegung der letzteren durch Quecksilber nicht statt.

d. Quecksilberbromür.

Versuche, welche Thomsen ganz ähnlich denen über das Chlorür anstellte, ergaben für die Fällung der Nitratlösung mit Bromkalium 319 *K*, und daraus die Bildungswärme

$$2Hg + 2Br = \mathbf{Hg^2 Br^2} + 683\ K.$$

Auch hier übertrifft die Bildungswärme der Quecksilberverbindung bei weitem die der Bromwasserstoffsäure, sowohl im gasförmigen wie im gelösten Zustande. Trotzdem erfolgt die Zersetzung der letzteren durch Quecksilber nur langsam und in geringem Masse.

e. Quecksilberjodür.

Spezifische Wärme 0·0395, Atomwärme 0·258 *K* für $Hg^2 J^2$.

---

[1]) Pogg. 75. 249. 1848.

Bei der Fällung des Quecksilbernitrats mit Jodkalium betrug die Wärmeentwicklung 425 *K* und die Bildungswärme des Jodürs ist daher

$$2\,Hg + 2\,J = Hg^2J^2 + 484\,K.$$

Jodwasserstoff wird, entgegengesetzt den anderen Wasserstoffsäuren, durch Quecksilber leicht zersetzt.

f. Quecksilberchlorid.

Spezifische Wärme 0·0689, Atomwärme 0·187 *K*.

1. Durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberchlorür, welches in einer Lösung von Chlorkalium aufgeschlämmt war, erhielt Thomsen Kaliumquecksilberchlorid, K^2HgCl^4:

$$HgCl + 2\,KCl\,Aq + Cl = K^2HgCl^4\,Aq + 205\,K.$$

Da beim Auflösen von Quecksilberchlorid in Chlorkaliumlösung — 14 *K* gebunden werden, so entspricht dem Übergang des Chlorürs in Chlorid die Wärmeentwicklung 219 *K*, was mit der Bildungswärme des ersteren, 826 = 2 × 413 für das Chlorid ergiebt

$$Hg + 2\,Cl = HgCl^2 + 632\,K.$$

Die Lösungswärme des Chlorids in reinem Wasser beträgt — 33 *K*, so dass die Bildungswärme desselben in wässeriger Lösung auf 599 *K* heruntergeht.

Die Neutralisationswärme folgt aus den weiter unten mitzuteilenden Zersetzungsversuchen mit Kali zu 189 *K*.

2. André[1]) hat einige Oxychloride des Quecksilbers durch Auflösen in Salzsäure untersucht; die erhaltenen Reaktionswärmen und die auf Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd bezogenen Bildungswärmen lasse ich tabellarisch folgen.

	Reaktionswärme	Lösungswärme
$HgCl^2.HgO$	140 *K*	14 *K*
$HgCl^2.2\,HgO$	314 „	30 „
$HgCl^2.3\,HgO$	501 „	33 „
$HgCl^2.4\,HgO$	786 „	— 63 „

Die Zahlen sind also sehr gering: der letzte Wert wird unter Benutzung der oben mitgeteilten Werte von Thomsen für die Neutralisations- und Lösungswärme des Quecksilberchlorids sogar negativ. André legt andere Zahlen, 204 und — 31 *K* zu Grunde, und gelangt dadurch zu lauter positiven Bildungswärmen.

g. Quecksilberbromid.

---

[1]) A. ch. ph. (6) 3, 117. 1884.

1. Durch eine Reihe von Versuchen, die den oben beschriebenen ganz ähnlich waren, bestimmte Thomsen zunächst

$$\mathbf{HgBr} + 2\,KBr\,Aq + Br = HgK^2Br^4\,Aq + 180\,K.$$

Bei der Lösung von Quecksilberbromid in Bromkalium ergab sich

$$\mathbf{HgBr^2} + 2KBr\,Aq = HgK^2Br^4\,Aq + 16\,K.$$

Daraus folgt $\mathbf{HgBr} + Br = \mathbf{HgBr^2} + 164\,K$

und da $Hg + Br = \mathbf{HgBr} + 342\,K$

so folgt $Hg + 2Br = \mathbf{HgBr^2} + 506\,K.$

Diese Zahl wurde kontrolliert, indem Thomsen Quecksilberchloridlösung mit Bromkaliumlösung mischte und Quecksilberbromid in Chlorkalium löste. Es war

$$HgCl^2\,Aq + 2\,KBr\,Aq = HgK^2Cl^2Br^2\,Aq + 80\,K.$$

Da die Lösungswärme des Chlorids $-33\,K$ beträgt, so ist

$$\mathbf{HgCl^2} + 2\,KBr\,Aq = HgK^2Cl^2Br^2\,Aq + 47\,K.$$

Andererseits wurde bestimmt

$$\mathbf{HgBr^2} + 2KCl\,Aq = HgK^2Cl^2Br^2\,Aq - 43\,K.$$

Daraus folgt

$$HgCl^2 - HgBr^2 = 2KCl\,Aq - 2KBr\,Aq + 90\,K.$$

Nun betragen die Bildungswärmen der Kalisalze in wässeriger Lösung 2023 und 1805 *K*; ihr Unterschied, 218 *K*, ist gleich dem Unterschiede der Bildungswärmen von Quecksilberchlorid und -bromid plus 90 *K*. Der letztere ist nach den unmittelbaren Zahlen 126 *K*; aus den vorliegenden Versuchen folgt er zu 128 *K*, also nahe genug dem ersten Werte.

2. Folgende Oxybromide des Quecksilbers sind von André (l. c.) durch Auflösen in überschüssiger Bromwasserstoffsäure untersucht worden.

	Reaktionswärme	Bildungswärme
$HgBr^2 . HgO$	355 *K*	33 *K*
$HgBr^2 . 2\,HgO$	696 „	44 „
$HgBr^2 . 3\,HgO$	1029 „	73 „
$HgBr^2 . 4\,HgO$	1366 „	78 „

Als Grundlagen der Rechnung dienen die Lösungswärme des Quecksilberbromids in Bromwasserstoffsäure 38 *K*, und die des Oxyds 352 *K*. Die Bildungswärmen beziehen sich auf die Entstehung aus Bromid und Oxyd.

h. Quecksilberjodid.

Spezifische Wärme 0·0420, Atomwärme 0·191 *K*.

1. Quecksilberchloridlösung wurde mit Jodkaliumlösung gefällt; Berthelot[1]) beobachtete dabei 273 *K*, Thomsen 268 *K*. Es ist daher

$$HgCl^2Aq + 2KJAq = \mathbf{HgJ^2} + 2KClAq + 268\,K.$$

Daraus folgt durch Einsetzen der Bildungswärmen

$$Hg + 2\,\mathbf{J} = \mathbf{HgJ^2} + 343\,K.$$

Quecksilberjodid löst sich leicht in Jodkalium. Thomsen fand dafür

$$\mathbf{HgJ^2} + 2\,KJAq = K^2HgJ^4Aq + 34{\cdot}5\,K.$$

Das feste Salz löst sich unter Wärmebindung, — 98 *K*. Somit erfolgt die Verbindung von festem Quecksilberjodid und Jodkalium zu festem Kaliumquecksilberjodid unter Wärmeentwicklung, 30 *K*.

Weber[2]) findet, dass bei der Umwandlung von gelbem Quecksilberjodid in rotes sich die Temperatur um 3 bis 3°5 erhöht. Da die Atomwärme 0·191 *K* ist, so macht das in unseren Einheiten 0·57 bis 0·67 *K*.

i. Haloiddoppelverbindungen.

Die Doppelsalze der Haloidverbindungen des Quecksilbers und der Alkalien sind eingehender von Berthelot[3]) untersucht worden. Ich stelle nachstehend die Bildungswärmen derselben aus den festen Salzen (und eventuell flüssigem Wasser) zusammen, wie sie durch Auflösen der Komponenten für sich und der fertigen Verbindungen bestimmt wurden.

	Verbindungswärme	Lösungswärme
$HgCl^2.2KCl$	38 *K*	— 150 *K*
$HgCl^2.2KCl.H^2O$	54 „	— 167 „
$HgCl^2.KCl^2$	24 „	— 85 „
$HgCl^2.HCl^2.H^2O$	42 „	— 113 „
$HgBr^2.KBr$	31 „	— „
$HgBr^2.KBr.H^2O$	64 „	— „
$HgJ^2.KJ$	21 „	— „
$HgJ^2.KJ.H^2O$	23 „	— „

Es ist bemerkenswert, dass alle diese Verbindungen mindestens teilweise in wässeriger Lösung existieren, denn die Lösungen der Komponenten wirken unter bedeutender Wärmetönung auf einander ein.

Berthelot hat (l. c.) ausser diesen Doppelverbindungen noch zahlreiche andere untersucht; die Berichterstattung darüber würde hier zu weit führen, da die Untersuchung im Hinblick auf das „dritte Prinzip“

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 502. 1875. [2]) Pogg. 100, 132. 1857.
[3]) A. ch. ph. (5) 29, 202. 1883.

angestellt ist. Nur soll noch erwähnt werden, dass die der Platinchlorwasserstoffsäure, $H^2 Pt Cl^6$ entsprechenden Quecksilberhaloidwasserstoffsäuren, $H^2 Hg J^4$ u. s. w. dieselben Neutralisationswärmen zeigen, wie jene, und wie die unverbundenen Haloidwasserstoffsäuren.

k. Quecksilberoxyd.

Spezifische Wärme 0·0518, Atomwärme 0·112 *K*.

Thomsen zersetzte Lösungen von Quecksilberchlorid mit Kalilösung und erhielt

$$Hg\,Cl^2\,Aq + 2KOH\,Aq = \mathbf{HgO} + 2K\,Cl\,Aq + 81\,K.$$

Berthelot[1]) fand 82 *K*.

Durch Einsetzen der bekannten Bildungswärmen folgt

$$\mathbf{Hg} + O = \mathbf{Hg\,O} + 302\,K.$$

Eine zweite Bestimmung wurde unter Benutzung von Kaliumquecksilberchloridlösung gemacht; sie ergab

$$Hg\,K^2\,Cl^4\,Aq + 2KOH\,Aq = \mathbf{Hg\,O} + 4\,K\,Cl\,Aq + 68\,K.$$

Die daraus berechnete Bildungswärme des Oxyds ist 308 *K*.

Endlich wurde Kaliumquecksilberbromid in gleicher Weise zerlegt und ergab — 53 *K*, woraus die Bildungswärme des Oxyds gleich 310 *K* folgt; das Mittel ist

$$Hg + O = \mathbf{HgO} + 307\,K.$$

Die bekannte Umwandlung des Quecksilberoxyduls in Oxyd und Quecksilber erfolgt, wie aus den Bildungswärmen leicht zu berechnen ist, unter Wärmeverbrauch, — 115 *K*. Die Oxydation durch freien Sauerstoff würde 191 *K* entwickeln, ist indessen nicht beobachtet worden, ausser beim Siedepunkte des Quecksilbers.

l. Schwefelquecksilber.

Spezifische Wärme 0·512, Atomwärme 0·119 *K*.

Bei der Zerlegung von Quecksilberchlorid mit Schwefelnatrium in wässeriger Lösung beobachtete Thomsen[2]) eine Wärmeentwicklung von 461 *K*, aus welcher die Bildungswärme des Schwefelquecksilbers sich ergiebt

$$Hg + \mathbf{S} = \mathbf{Hg\,S} + 149\,K.$$

Quecksilberchlorid und Schwefelwasserstoff geben nach Berthelot[3]) 296 *K*, woraus die Bildungswärme gleich 182 *K* folgt. Der Unterschied ist auffällig gross.

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 502. 1875. [2]) Th. U. III. 451.
[3]) A. ch. ph. (5) 4, 188. 1875.

m. Salpetersaures Quecksilberoxyd.

1. Die Neutralisationswärme dieses Salzes ist von Thomsen durch Zerlegung mit Natron ermittelt worden. Die Lösung gab nach Abzug der durch die freie Salpetersäure veranlassten Wärmetönung 210 *K*; da die Neutralisationswärme des salpetersauren Natrons 274 *K* beträgt, so ist die des Quecksilberoxyds nur 64 *K*. Der kleinen Zahl entspricht die leichte Zersetzbarkeit des Nitrats durch Wasser in freie Säure und basische Salze. Die Zahl ist viel kleiner als die Neutralisationswärme des Chlorids, 189 *K*; auch ist bekannt, dass die Lösung des letzteren durch Wasser nicht zerlegt wird und vielfach abweichende Reaktionen zeigt. Vermutlich handelt es sich hier um einen Fall ähnlich dem beim Kadmiumjodid besprochenen, dass das gelöste Quecksilberchlorid grössere molekulare Komplexe bildet; dafür sprechen die an denselben gemachten Beobachtungen über Leitfähigkeit und Dampfdruck (vgl. I, 418).

2. Beim Zusammenbringen von Chlorkalium- mit Quecksilbernitratlösungen findet eine fast völlige Umsetzung statt. Darauf beruht die von Liebig zu massanalytischen Zwecken benutzte Reaktion, dass eine Chlorverbindungen enthaltende Lösung von Harnstoff durch Quecksilbernitrat erst dann gefällt wird, wenn eine dem Chlor äquivalente Menge Quecksilber in der Lösung enthalten ist. Der grosse Unterschied der Neutralisationswärmen gestattet auch, die Umsetzung thermochemisch zu konstatieren; beim Zusammenbringen der Lösungen von Quecksilbernitrat und Chlorkalium erhielt Thomsen 134 *K*; wegen eines Überschusses von Chlorkalium, den Thomsen anwandte, muss der Reaktionswert noch um 10 *K* für die Wechselwirkung zwischen diesem und dem Quecksilberchlorid vermindert werden, so dass er auf 124 heruntergeht. Der Unterschied der unmittelbar bestimmten Neutralisationswärmen ist 125 *K*. Noch grösser sind die Unterschiede beim Bromid und Jodid, so dass diese Quecksilberverbindungen ausserhalb des Hessschen Gesetzes der Thermoneutralität stehen. Damit steht im Zusammenhange, dass auch in Bezug auf andere Eigenschaften, doppelten Austausch und elektrische Leitfähigkeit, diese Verbindungen sich von den gewöhnlichen Salzen unterscheiden. Ähnliche Verhältnisse zeigten sich schon beim Kadmium.

n. Amalgame.

Von grossem Interesse sind unter den Verbindungen des Quecksilbers die mit den Alkalimetallen, die Amalgame derselben. Wie bekannt, erfolgt diese Verbindung unter lebhafter Wärmeentwicklung und führt zu Produkten, die erheblich andere Eigenschaften haben, als die freien Alkalimetalle.

Die hierbei stattfindenden thermischen Erscheinungen sind eingehend von Berthelot[1]) untersucht und geschildert worden. Die Versuche sind durch Behandeln der Amalgame mit verdünnter Salzsäure ausgeführt worden; indem man die hierbei entwickelte und auf ein Atom Alkalimetall bezogene Wärmemenge mit der vergleicht, welche die reinen Metalle unter diesen Umständen geben, 568 *K* beim Natrium und 615 *K* beim Kalium,[2]) erhält man die Bildungswärme der Amalgame aus den Elementen.

Krystallisiertes Kaliumamalgam, KHg^{12}, entwickelt mit Salzsäure 275 *K*, bildet sich also unter Austritt von 340 *K*. Flüssiges Amalgam, KHg^{58}, giebt 358, also 83 *K* mehr. Setzt man etwa 120 Atomgewichte Quecksilber dazu, so beträgt die Mehrentwicklung nahezu dasselbe, 90 *K*; die Zahl stimmt nahezu mit der Schmelzwärme des festen Quecksilbers. Somit scheint, dass über KHg^{12} hinaus keine bestimmte Verbindung, wenigstens keine unter Wärmetönung erfolgende eintritt. Ähnliches gilt für das Natriumamalgam $NaHg^{6}$, welches in Quecksilber gelöst 28 und 29 *K* mehr ausgiebt. Die Schmelzwärme des Quecksilbers wäre 34 *K*. Für andere Amalgame wurden folgende Bildungswärmen gefunden

Quecksilber auf ein Kalium	Bildungswärme	Zustand
57·5	262	flüssig
25·5	302	breiig
14·5	377	„
10·4	342	fest
9·6	348	„
5·5	297	„
2·2	206	„
1·45	153	„

Die Bildungswärme nimmt anfangs zu, erreicht ein Maximum und nimmt wieder ab.

Ähnlich verhalten sich die Natriumverbindungen

25	188	flüssig
13·5	198	breiig
6·0	211	fest
4·55	211	„
2·30	180	„
2·0	178	„
1·04	103	„

Aus einer eingehenden Diskussion dieser Zahlen zieht Berthelot den Schluss, dass neben der Verbindung KHg^{12} noch eine solche KHg^{4}

[1]) A. ch. ph. (5) 18, 433. 1879.

[2]) Nach Thomsen 572 *K* und 619 *K*.

für sich als selbständige Verbindung existiere. Für Natrium sind die Verhältnisse verwickelter.

Bemerkenswert ist, dass die verdünnten Amalgame der beiden Alkalimetalle sich gegen Wasser umgekehrt verhalten, als diese selbst. Kalium entwickelt viel mehr Wärme bei seiner Einwirkung auf Wasser, während umgekehrt Natriumamalgam mit 25 Quecksilber bei der Zersetzung etwa 60 *K* mehr entwickelt, als das entsprechende Kaliumamalgam. Berthelot bringt damit die Reduktion des Chlorkaliums durch Natriumamalgam und die Bildung einer entsprechenden Menge von Kaliumamalgam in Beziehung.

§ 21. **Silber und seine Verbindungen.**

a. Silber.

Spezifische Wärme 0·0570, Atomwärme 0·061 *K*. Die Schmelzwärme beträgt 22·8 *K*.

b. Silberoxyd.

Die Versuche, die Bildungswärme der Silberverbindungen zu bestimmen, sind meist durch Zerlegung des Nitrats mit Kupfer ausgeführt worden. Favre und Silbermann[1]) erhielten dabei 327 *K*, Thomsen[2]) 356 *K*. Es ist also

$$2\,AgNO^3Aq + \mathbf{Cu} = CuN^2O^6Aq + \mathbf{Ag} + 356\,K.$$

Die Bildungswärme des gelösten Kupfernitrats ist 823 *K*, die von $2\,AgNO^3Aq$ daher 467 *K*. Die Neutralisationswärme ist durch Zersetzen mit Kali zu 109 *K* (für 2 Ag) bestimmt worden; somit ist die Bildungswärme des Oxyds

$$2\,\mathbf{Ag} + O = \mathbf{Ag^2O} + 59\,K.$$

Die Zahl ist sehr klein und entspricht der grossen Zersetzlichkeit des Silberoxyds durch die Wärme. Indessen verhält sich das Quecksilberoxyd, welches eine ziemlich grosse Bildungswärme hat, ganz ähnlich.

Einen ziemlich naheliegenden Wert hatten Favre und Silbermann[3]) gefunden, indem sie durch die Hitze von im Calorimeter verbrennender Kohle direkt Silberoxyd zerlegten, nämlich 22·1 cal. für 1 g Oxyd, oder in unseren Einheiten 49 *K*. Dagegen weicht die Angabe von Woods,[4]) 96 cal. für 1 g Silber, also 114 *K*, sehr erheblich ab; sie ist indessen nach einer unzuverlässigen Methode erhalten.

c. Chlorsilber.

Spezifische Wärme 0·0911, Atomwärme 0·131 *K*.

---

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 443. 1853.
[2]) Th. U. III, 377.
[3]) A. ch. ph. (3) 36, 24. 1852.
[4]) Phil. Mag. (4) 4, 378. 1852.

1. Die Fällung von gelöstem Silbernitrat mit Salzsäure gab Thomsen

$$\mathrm{Ag\,N\,O^3\,Aq + H\,Cl\,Aq = \mathbf{Ag\,Cl} + H\,N\,O_3\,Aq} + 158\,K$$

woraus

$$\mathbf{Ag} + Cl = \mathbf{Ag\,Cl} + 294\,K$$

folgt. Dasselbe Ergebnis folgt aus einem anderen Versuche von Thomsen, bei welchem Silbernitrat mit Chlorkalium unter Entwicklung von 159 *K* reagierte. Berthelot[1]) fand für die gleiche Reaktion 157 *K*.

2. Die Verbindungen des Chlorsilbers mit Ammoniak sind von Isambert[2]) thermochemisch untersucht worden, indem dieselben mit verdünnter Salzsäure behandelt wurden. Es ergab sich, dass die Verbindung $\mathrm{Ag\,Cl \cdot 3\,N\,H^3}$ unter Entwicklung von 105 *K* entsteht, während $\mathrm{2\,Ag\,Cl \cdot 3\,N\,H^3}$ 116 *K* giebt. Die Wärmeentwicklungen sind also, auf dieselbe Menge Ammoniak bezogen, annähernd gleich.

d. Bromsilber.

Spezifische Wärme 0·0739, Atomwärme 0·139 *K*.

Die Fällung von Silbernitrat mit Bromkalium giebt nach Thomsen eine Wärmeentwicklung von 201 *K*, nach Berthelot[3]) 203 *K*; die von Favre und Silbermann gefundene Zahl ist viel zu hoch. Die Bildungswärme des Bromsilbers ist

$$\mathbf{Ag} + \mathrm{Br} = \mathbf{Ag\,Br} + 227\,K.$$

e. Jodsilber.

Spezifische Wärme 0·0616, Atomwärme 0·145 *K*.

Die Wärmetönung bei der Wechselwirkung zwischen Jodkalium und Silbernitrat ist von Thomsen zu 264, von Berthelot[4]) zu 269 *K* bestimmt worden. Die Bildungswärme des Jodids ist

$$\mathbf{Ag} + \mathbf{J} = \mathbf{Ag\,J} + 138\,K.$$

Indessen sind die eben angegebenen Bildungswärmen der Haloidverbindungen des Silbers nach den neueren Messungen Berthelots[5]) nicht konstant, da diese Stoffe je nach Umständen unter verschiedenen isomeren Formen auftreten, deren Bildungswärme erheblich wechselt. Insbesondere beim Jodsilber können die Unterschiede bis auf 60 *K* ansteigen. Man erreicht leichter einen stabilen Endzustand, wenn man die Silberlösung durch die Haloidverbindung fällt, so dass erstere stets im Überschuss ist, als auf dem umgekehrten Wege.

Bemerkenswert ist ferner, dass zahlreiche von Berthelot (l. c.) untersuchte Doppelsalze dieser Stoffe mit den Alkalihaloidverbindungen

---

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 503. 1875. [2]) C. r. 86, 968. 1878.
[3]) A. ch. ph. (5) 4, 504. 1875. [4]) ib.
[5]) A. ch. ph. (5) 29, 241. 1883.

unter Wärmeabsorption entstehen, wenn man die Bildung auf die stabile Form bezieht. Die Meinung Berthelots, dass z. B. das Jodsilber in diesen Verbindungen in einem anderen Zustande enthalten sei, ist eine unbewiesene Hypothese.

f. Fluorsilber.

Nach den Messungen von Guntz[1]) wird Fluorsilber durch Kali unter Entwicklung von 88 *K* zersetzt. Somit ist die Neutralisationswärme, da die des Kalis 161 *K* beträgt, 73 *K*, und zeigt gegenüber der des Kalis fast genau denselben Unterschied, wie bei den Nitraten.

Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes ist + 34 *K*, die des Salzes $AgF \cdot 2H^2O$ — 15 *K*; die Bindungswärme der beiden Wasseratome also 49 *K*.

g. Schwefelsilber.

Silbernitrat und Natriumsulfid geben 672 *K*;[2]) daher ist

$$2\,Ag + S = Ag^2S + 33\,K.$$

Die Bildungswärme des Sulfids ist sehr gering und steht der des Oxyds ganz nahe; trotzdem bildet es sich ganz ausserordentlich leicht aus den Elementen und zerfällt auch in der Rotglut nicht in seine Bestandteile, im strikten Gegensatze zu dem Verhalten des Oxyds.

Berthelot fand[3]) für die obige Reaktion 650 *K*; für die Fällung des Nitrats mit Schwefelwasserstoff erhielt er 454 *K*, woraus die Bildungswärme des Sulfids sich gleich 10 *K* ergiebt.

h. Schwefelsaures Silberoxyd.

Durch Fällen von Silbersulfat mit Baryt erhielt J. Thomsen 168 *K*; die Neutralisationswärme des Salzes ist daher 145 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme

$$2\,Ag + S + 4\,O + Aq = Ag^2SO^4Aq + 1628\,K$$

und

$$2\,Ag + S + 4\,O = Ag^2SO^4 + 1673\,K$$

da die Lösungswärme — 45 *K* beträgt.

i. Kohlensaures Silberoxyd.

Silbernitrat und Natriumcarbonat entwickeln bei ihrer Wechselwirkung[4]) 105 *K*. Die Bildungswärme des Carbonats ist daher

$$2\,Ag + C + 3\,O = Ag^2CO^3 + 1229\,K.$$

k. Salpetrigsaures Silberoxyd.

Ohne Angabe von Versuchsdaten giebt Berthelot[5]) die Neutrali-

[1]) A. ch. ph. (6) 3, 40. 1884.
[2]) Thomsen, J. pr. Ch. 19, 6. 1879.
[3]) A. ch. ph. (5) 4, 188. 1875.
[4]) Thomsen, J. pr. Ch. 21, 41. 1880.
[5]) A. ch. ph. (5) 6, 148. 1875.

sationswärme von gefälltem Silberoxyd mit gelöster salpetriger Säure zu 33·6 *K* an. Die Lösungswärme beträgt nach demselben — 88 *K*. Somit stellt sich die Bildungswärme des festen Salzes auf 118 *K*.

l. Salpetersaures Silberoxyd.

Spezifische Wärme 0·1435, Atomwärme 0·244 *K*.

Die Bildungswärme dieser Verbindung in wässeriger Lösung ist bereits mitgeteilt worden; sie beträgt

$$\mathrm{Ag} + N + 3\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{Ag\,N\,O^3\,Aq} + 233\,K.$$

Die Lösungswärme ist — 54 *K* (— 57 nach Berthelot), und daher

$$\mathrm{Ag} + N + 3\,O = \mathrm{Ag\,NO^3} + 287\,K.$$

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme hat, wie erwähnt, Thomsen das Nitrat mit Kali zersetzt, wobei 84 *K* entwickelt wurden; die Neutralisationswärme ist daher 54 *K*. Berthelot [1]) hat umgekehrt Silberoxyd in Salpetersäure gelöst und dabei 52 *K* beobachtet. Bei der Fällung mit Kali [2]) erhielt er 87 *K*. Die älteren Bestimmungen von Favre und Silbermann und Andrews weichen von diesen Zahlen stark ab.

§ 22. Thallium und seine Verbindungen.

a. Thallium.

Spezifische Wärme 0·0335, Atomwärme 0·068 *K*.

b. Thalliumoxydul.

Die Kenntnis der Bildungswärme der Thalliumverbindungen beruht auf der Bestimmung der Wärmetönung beim Zersetzen von verdünnter Schwefelsäure durch das Metall, welche Thomsen [3]) ausgeführt hat. Dieselbe erfolgt langsam und fast ohne merkliche Temperaturänderung, nur 4 *K* werden dabei entwickelt. Zu dieser Zahl, welche die gewöhnlichen Korrektionen (vgl. z. B. S. 196) bereits enthält, müssen indessen noch 15 *K* hinzugefügt werden, welche bei der Wechselwirkung von neutralem Thalliumsulfat mit einem grossen Überschuss von Schwefelsäure, entsprechend der Versuchsanstellung, verbraucht werden. Es ist daher

$$2\,\mathrm{Tl} + \mathrm{H^2SO^4\,Aq} = \mathrm{Tl^2SO^4\,Aq} + 2H + 19\,K.$$

Die Neutralisationswärme des Thalliumsulfats beträgt 311 *K*, so dass für die Bildungswärme des gelösten Thalliumoxyduls erhalten wird

$$2\,\mathrm{Tl} + O + \mathrm{Aq} = \mathrm{Tl\,OH\,Aq} + 392\,K.$$

Will man die Rechnung auf das Hydroxyd beziehen, so hat man

$$\mathrm{Tl} + O + H + \mathrm{Aq} = \mathrm{Tl\,OH\,Aq} + 538\,K.$$

---

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 188. 1875 [2]) ib. (5) 4, 503. 1875.

[3]) J. pr. Ch. (2) 12, 97. 1879.

Die Lösung sowohl des Oxyduls wie des Hydrats in Wasser erfolgt im Gegensatz zu den Alkalien, mit denen dieses Oxyd sonst Ähnlichkeit hat, unter Wärmeverbrauch. Thomsen fand

$$Tl^2O + Aq = 2\,Tl\,OH\,Aq - 31\,K$$
$$Tl\,OH + Aq = Tl\,OH\,Aq - 32\,K.$$

Somit ist
$$Tl^2O + H^2O = 2\,Tl\,OH + 33\,K.$$

Die Bildungswärme beider Verbindungen im festen Zustande ist demnach

$$2\,Tl + O = Tl^2O + 423\,K$$
$$Tl + O + H = Tl\,OH + 570\,K.$$

c. Thalliumchlorür.

Bei der Neutralisation von Thalliumoxydul mit Salzsäure erhielt Thomsen eine Wärmeentwicklung von 230 *K*, während sich das gebildete Chlorür zum grossen Teile niederschlug. Berichtigt man diese Zahl wegen der Lösungswärme des gelöst gebliebenen Anteils, so sind 9 *K* hinzuzufügen, und es ist

$$Tl\,OH\,Aq + H\,Cl\,Aq = Tl\,Cl + Aq + 239\,K.$$

Thomsen bestimmte ferner durch eine grössere Anzahl von Versuchen die Lösungswärme des Chlorürs. Da dasselbe sehr schwer löslich ist, erforderten die Bestimmungen besondere Sorgfalt. Sie wurden ausgeführt, indem erst in 12 Versuchen beide Gefässe des Mischcalorimeters (S. 39) mit Wasser, sodann in weiteren 10 Versuchen das obere Gefäss mit Wasser, das untere mit einem Gemenge von Wasser und Thalliumchlorür beschickt wurde; der Unterschied beider Mittel gab die Lösungswärme der von dem Wasser des oberen Behälters gelösten Menge Thalliumchlorür, welche auf je 450 g nur 1·77 g betrug.

Gefunden wurde

$$Tl\,Cl + Aq = Tl\,Cl\,Aq - 101\,K,$$

eine sehr hohe Zahl.

Die Neutralisationswärme, wenn das Chlorür in Lösung bliebe, würde 138 *K* betragen. Die Zahl stimmt sehr nahe mit der Neutralisationswärme des Nitrats, 137 *K*, wie mit der der Alkalien und Erdalkalien mit Salz- und Salpetersäure.

d. Thalliumbromür.

Durch Fällen von Thalliumsulfat mit Bromwasserstoffsäure erhielt Thomsen 238 *K* auf 2 TlBr, nahm er statt derselben Bromkalium, so war die Wärmetönung 278 *K*. Aus beiden Angaben lässt sich in mehrfach

ausgeführter Weise die Bildungswärme berechnen; sie ergiebt sich zu 413 und 412, Mittel

$$\mathbf{Tl} + \mathrm{Br} = \mathbf{Tl\,Br} + 413\,K.$$

Die Neutralisationswärme von Thalliumoxydul (in Lösung) mit Bromwasserstoffsäure ist um 238 *K* grösser, als die der Schwefelsäure, beträgt also für ein Äquivalent 275 *K*. Unter der Voraussetzung, dass für den gelösten Zustand die Neutralisationswärme des Bromürs gleich der des Chlorürs ist, ergiebt sich die Lösungswärme des ersteren zu 138 *K*.

e. Thalliumjodür.

Ganz ähnliche Versuche, mit Jodwasserstoff und Jodkalium ausgeführt, gaben 324 und 356 *K*, woraus folgt

die Bildungswärme	302 *K*
die Neutralisationswärme	316 „
die hypothetische Lösungswärme	179 „

f. Schwefelthallium.

Durch Fällen von Thalliumnitrat mit Schwefelnatrium erhielt Thomsen 337 *K*, woraus sich die Bildungswärme des Schwefelmetalls ergiebt

$$2\,\mathbf{Tl} + \mathbf{S} = \mathbf{Tl^2\,S} + 197\,K.$$

g. Schwefelsaures Thalliumoxydul.

Für die Bildungswärme dieses Salzes sind die erforderlichen Angaben bereits oben (S. 264) gemacht worden; sie ergiebt sich aus denselben

$$2\,\mathbf{Tl} + \mathbf{S} + 4\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{Tl^2\,SO^4\,Aq} + 2127\,K.$$

Die Lösungswärme ist von Thomsen gleich $-83\,K$ gefunden worden; für den festen Zustand wird daher die Bildungswärme 2210 *K*. Die Neutralisationswärme ist, wie erwähnt, 311 *K*.

h. Salpetersaures Thalliumoxydul.

Aus der schon früher angegebenen Neutralisationswärme 137 *K* folgt die Bildungswärme des Thalliumnitrats

$$\mathbf{Tl} + \mathbf{N} + 3\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{Tl\,N\,O^3\,Aq} + 482\,K.$$

Die Lösungswärme ist $-100\,K$, somit ist die Bildungswärme des festen Salzes 582 *K*.

i. Thalliumsesquioxyd.

Eine Lösung von Thalliumtribromid wurde mit wässeriger schwefliger Säure reduziert, entsprechend der Formel

$$\mathrm{Tl\,Br^3\,Aq} + \mathrm{SO^2\,Aq} + \mathrm{H^2\,O} = \mathbf{Tl\,Br} + \mathrm{H^2\,SO^4\,Aq} + 2\,\mathrm{H\,Br\,Aq} + 369\,K.$$

Setzt man die bekannten Bildungswärmen, 788, 413, 1424 und 567 *K* ein, so folgt

$$Tl + 3\,Br + Aq = Tl\,Br^3\,Aq + 564\,K.$$

Durch Fällen derselben Tribromidlösung mit Natronlauge erhielt Thomsen 105 *K*, woraus sich die Neutralisationswärme ergiebt

$$Tl\,O^3\,H^3 + 3\,HBr\,Aq = TlBr^3\,Aq + 307\,K.$$

Unter Rücksicht auf die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure und des Wassers folgt endlich die des Sesquioxyds

$$2\,Tl + 3\,O + 3\,H^2\,O = 2\,Tl\,O^3\,H^3 + 2 \times 432\,K.$$

Auf gleiche Mengen Thallium bezogen ist die Bildungswärme des Sesquioxyds mehr als doppelt so gross, wie die des Oxyduls, und die Oxydation des letzteren somit von starker Wärmeentwicklung begleitet.

k. Thalliumchlorid und -bromid.

Die Bildungswärme des Thalliumbromids ist bereits mitgeteilt worden, sie beträgt 564 *K* für die wässerige Lösung. Unter der Voraussetzung, dass die Neutralisationswärme für Brom- und Chlorwasserstoffsäure gleich sind, kann man die Bildungswärme des Chlorids zu 893 *K* berechnen. Für das Jodid würde dieselbe unter der gleichen Voraussetzung 108 *K* betragen. Die Zahl ist viel kleiner, als die Bildungswärme des Jodürs, 302 *K*; auch zerfällt das Jodid, wenn man es durch Wechselzersetzung erzeugt, alsbald in Jodür und freies Jod.

§ 23. Blei und seine Verbindungen.

a. Blei.

Spezifische Wärme 0·0314, Atomwärme 0·065 *K*. Die Schmelzwärme fand Person zu 11·2 *K*.

b. Bleioxyd.

Spezifische Wärme 0·0512, Atomwärme 0·114 *K*.

Der wohlbekannte „Bleibaum“-Versuch, Fällung einer etwas angesäuerten Bleiacetatlösung mit Zink, ist das einzige thermochemische Experiment, welches zur Ermittlung der Bildungswärme der Bleiverbindungen gedient hat. Von Favre und Silbermann, Andrews und Thomsen sind Bestimmungen bekannt; dieselben ergaben in unseren Einheiten 312, 377 und 350 *K*; wir wenden den Wert von Thomsen,[1]) 350 *K*, an, um welchen die Bildungswärme des Zinkacetats die des Bleiacetats übertrifft. Die Neutralisationswärmen mit Essigsäure sind von Thomsen für Zinkhydroxyd 180, für wasserfreies Bleioxyd 155 *K*

[1]) J. pr. Ch. (2) 12, 85. 1875.

gefunden worden; da die Bildungswärme des ersteren 827 *K* beträgt, so bleibt für die des Bleioxyds

$$Pb + O = PbO + 503\,K.$$

Aus mehreren Versuchen von Favre und Silbermann, bei denen einerseits Bleisalze durch Kalilauge unter Abscheidung von Hydroxyd zersetzt, andererseits dieselben Salze aus wasserfreiem Oxyd und freien Säuren gebildet wurden, geht hervor, dass die Neutralisationswärme für beide Verbindungen dieselbe ist, dass also die Umwandlung von Oxyd in Hydroxyd und umgekehrt keine merkliche Wärmetönung hervorruft.

c. Bleichlorid.

Spezifische Wärme 0·0664, Atomwärme 0·185 *K*.

1. Nachdem von Andrews und Favre und Silbermann die Neutralisationswärme mehrerer Bleisalze, unter ihnen auch des Chlorids, bestimmt worden waren, hat Thomsen die Bildungswärme der Bleihaloidverbindungen durch Doppelzersetzung des Nitrats mit Chlor-, Brom- und Jodkalium bestimmt. Die ersteren Versuche gaben

$$Pb\,N^2\,O^6\,Aq + 2\,K\,Cl\,Aq = Pb\,Cl^2(*) + 2\,K\,N\,O\,Aq + 14\,K.$$

Der Stern bei dem Zeichen $Pb\,Cl^2$ soll darauf hinweisen, dass das Bleichlorid nicht völlig niedergeschlagen ist. Der in der vorhandenen Wassermenge lösliche Anteil hat eine Lösungswärme von 31 *K*, so dass bei vollständiger Fällung sich 45 *K* entwickelt haben würden; wir haben demnach

$$Pb\,N^2\,O^6\,Aq + 2\,K\,Cl\,Aq = Pb\,Cl^2 + 2\,K\,N\,O^3 + 45\,K.$$

Die Bildungswärme des Bleinitrats ist (s. w. u.) 979 *K*; die der übrigen Verbindungen ist bekannt, und somit folgt

$$Pb + 2\,Cl = Pb\,Cl^2 + 828\,K.$$

2. Die Lösungswärme des Chlorbleis ist schwierig zu bestimmen, da der Stoff sehr wenig löslich ist. Thomsen[1]) hat durch sorgfältige und zahlreiche Versuche sie auf -68 *K* festgestellt, während Berthelot[2]) sie früher zu -40 *K* angegeben hatte.

Die Lösungswärme ist sehr gross, wie denn im Allgemeinen die weniger leicht löslichen Stoffe grössere negative Lösungswärmen zeigen, als leichter lösliche. Wenn die Neutralisationswärme von Chlorblei für den gelösten Zustand berechnet wird, so erscheint sie um $68 - 45 = 23$ *K* kleiner, als die des Bleinitrats, da nach Abzug der Lösungswärme

[1]) C. r. 77, 26. [2]) Th. U. III, 331.

des Bleichlorids die Wärmetönung bei der Wechselwirkung von Bleinitrat und Chlorkalium — 23 *K* betragen müsste, und Salz- wie Salpetersäure mit Kali gleiche Neutralisationswärmen zeigen. Ich kann nicht umhin, dieses Ergebnis für sehr unwahrscheinlich zu halten, und glaube, dass Thomsen die Lösungswärme des Chlorbleis zu hoch gefunden hat, und dass Berthelots Zahl oder eine etwas grössere, — 45 *K*, sich mehr der Wahrheit nähern wird.

3. André[1]) hat einige Oxychloride des Bleis auf ihre Bildungswärme aus Bleioxyd und Chlorblei untersucht, indem er sie mit Salzsäure, die mit Bleioxyd gesättigt war, behandelte. Bleioxyd giebt unter diesen Umständen 246 *K*.

	Reaktionswärme	Bildungswärme
$PbCl^2.PbO$	181 *K*	65 *K*
$PbCl^2.2\,PbO$	400 „	92 „
$PbCl^2.3\,PbO$	632 „	106 „

Die Bildungswärme bezieht sich auf Bleichlorid und Bleioxyd als Bestandteile.

d. Bleibromid.

Spezifische Wärme 0·0533, Atomwärme 0·196 *K*.

1. Bei der Fällung des Bromkalium mit Bleinitrat werden nach Thomsen[2]) 50 *K* frei; wegen der Löslichkeit des Bromblcis muss diese Zahl noch um 30 *K* korrigiert werden um der völligen Fällung zu entsprechen

$$PbN^2O^6Aq + 2\,KBrAq = \mathbf{PbBr^2} + 2\,KNO^3Aq + 80\,K.$$

Die Bildungswärme des Brombleis ist daher

$$\mathbf{Pb} + 2\,Br = \mathbf{PbBr^2} + 645\,K.$$

Für die Lösungswärme fand Thomsen — 100 *K*, wodurch die Neutralisationswärme von Bleioxyd mit Bromwasserstoff sich auf 158 *K* stellt, um 20 *K* kleiner, als die der Salpetersäure und nahe gleich der der Salzsäure. Hier liegt gleichfalls die Vermutung nahe, dass die Lösungswärme zu gross bestimmt wurde.

2. Einige Oxybromide des Bleis sind von André (l. c.) in gleicher Weise wie die Oxychloride untersucht worden. Bleioxyd und mit Bromblei gesättigte Bromwasserstoffsäure geben 280 *K*.

	Reaktionswärme	Bildungswärme
$PbBr^2.PbO$	240 *K*	40 *K*
$PbBr^2.2\,PbO$	500 „	60 „
$PbBr^2.3\,PbO$	756 „	84 „

[1]) A. ch. ph. (6) 3, 115. 1884. [2]) J. pr. Ch. (2) 12, 90. 1875.

Die Bildung der Oxybromide aus Bleioxyd und -bromid erfolgt unter geringerer Wärmeentwicklung, als die der entsprechenden Chlorverbindungen.

e. Bleijodid.

Spezifische Wärme 0·0427, Atomwärme 0·197 *K*.

Durch Fällen von Bleinitrat mit Jodkalium fand Thomsen

$$PbN^2O^6Aq + 2KJAq = PbJ^2 + 2KNO^3Aq + 138\,K.$$

Die Zahl gilt nicht genau, weil eine Spur Jodblei gelöst bleibt, doch konnte, da die Lösungswärme unbekannt ist, keine Korrektion angebracht werden. Nimmt man die Neutralisationswärme für den gelösten Zustand gleich der der Chlor- und Bromwasserstoffsäure an, so würde die Lösungswärme etwa — 160 *K* betragen, setzt man sie der der Salpetersäure gleich, so wären es — 138 *K*. In jedem Falle löst sich das Jodblei in Wasser unter sehr starker Wärmeabsorption. Die Bildungswärme beträgt 398 *K*.

Auf einige Messungen Berthelots[1]) über Doppelsalze von Jodblei und Jodkalium soll nur verwiesen werden; dieselben entstehen aus den Komponenten unter sehr geringer (positiver oder negativer) Wärmetönung.

f. Bleifluorid.

Bleinitrat giebt mit Fluorkalium nach Guntz[2]) eine Wärmeentwicklung von 22 *K*, woraus die Neutralisationswärme 247 *K* sich ergiebt. Die Zahl, obwohl sie sich auch auf unlöslichen Stoff bezieht, ist viel kleiner, als die für die Brom- und Jodverbindung.

g. Essigsaures Bleioxyd.

Obwohl diese Verbindung in das folgende Kapitel gehört, soll sie doch hier abgehandelt werden, weil sie bei mehreren Versuchen eine wichtige Rolle spielt. Ihre Neutralisationswärme ist von Andrews, Favre und Silbermann und Thomsen[3]) bestimmt worden. Der letztere fand für wasserfreies Oxyd

$$PbO + 2C^2H^4O^2Aq = PbC^4H^6O^4Aq + 155\,K.$$

Die Neutralisationswärme des basischen Acetats bestimmte derselbe durch teilweises Neutralisieren des normalen Salzes mit Kali. Dabei wurden für $^1/_2$ KOH 43, für KOH 82 *K* beobachtet; im zweiten Falle entstand das basische Salz $PbO \cdot PbC^4H^6O^4$ oder $PbO \cdot C^2H^4O^2$. Da die Neutralisationswärme des essigsauren Kalis 134 *K* beträgt, so folgt aus

[1]) A. ch. ph. (5) 29, 289. 1883. [2]) A. ch. ph. (6) 3, 41. 1884.
[3]) Pogg. 143, 508. 1871.

$$Pb\,C^4H^6O^4\,Aq + K\,OH\,Aq = Pb\,O\cdot C^2H^4O^2\,Aq + K\,C^2H^3O^2Aq + 82\,K$$
$$PbO + C^2H^4O^2\,Aq = PbO\cdot C^2H^4O^2\,Aq + 103\,K.$$

Wie man sieht, entwickelt das Bleioxyd mit dem ersten halben Äquivalent Essigsäure etwa $^2/_3$ der gesamten Neutralisationswärme; für die Bildung des neutralen Acetats aus dem basischen durch Essigsäure würden nur 52 *K* frei werden. Thomsen hat dies Ergebnis kontrolliert, indem er basisches Acetat mit Salpetersäure neutralisierte. Es wurden dabei 60 *K* für ein Äquivalent Salpetersäure entwickelt:

$$2\,Pb\,O\cdot C^2H^4O^2\,Aq + 2\,H\,N\,O^3\,Aq = Pb\,C^2H^3O^2\,Aq + Pb\,N^2O^6\,Aq + 120\,K.$$

Da $Pb\,O + 2H\,N\,O^3 = Pb\,N^2O^6\,Aq + 178\,K$

so folgt $Pb\,O + Pb\,C^2H^3O^2\,Aq = 2\,(Pb\,O\cdot C^2H^4O^2)\,Aq + 58\,K$

und da $PbO + 2\,C^2H^4O^2\,Aq = Pb\,C^2H^3O^2\,Aq + 155\,K$

so folgt

$$2\,PbO + 2\,C^2H^4O^2\,Aq = 2\,Pb\,O\cdot C^2H^4O^2\,Aq + 2\times 106\,K,$$

während oben für denselben Vorgang 103 *K* gefunden wurde.

h. Schwefelblei.

Spezifische Wärme 0·0509, Atomwärme 0·122 *K*.

Berthelot[1]) fand für die Fällung von Bleinitrat mit Schwefelwasserstoff 113 *K*.

Die Bildungswärme wird darnach

$$Pb + S = PbS + 183\,K.$$

Die Entstehung des Schwefelbleis aus Schwefelnatrium und Bleinitrat[2]) erfolgt unter Entwicklung von 310 *K*. In bekannter Weise berechnet sich daraus die Bildungswärme desselben

$$Pb + S = Pb\,S + 184\,K.$$

Beide Zahlen stimmen völlig überein.

i. Schwefelsaures Bleioxyd.

Spezifische Wärme 0·0827, Atomwärme 0·251 *K*.

Thomsen zersetzte Bleinitrat und -acetat durch Schwefelsäure und erhielt 54 und 77 *K*. Die Neutralisationswärme des Bleisulfats folgt daraus zu 232 und 231 *K*. Ferner fällte er Bleinitrat mit Natriumsulfat und erhielt 17 *K*; die Neutralisationswärme folgt hieraus zu 238 *K*; Thomsen nimmt das Mittel, 234 *K* an, so dass

$$Pb\,O + H^2S\,O^4\,Aq = Pb\,SO^4 + Aq + 234\,K \text{ ist.}$$

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.

[2]) Thomsen, Th. U. III, 451.

Die Bildungswärme folgt hieraus

$$Pb + S + 4\,O = Pb\,S\,O^4 + 2162\,K.$$

k. Salpetersaures Bleioxyd.

Spezifische Wärme 0·110, Atomwärme 0·364 K.

Thomsen[1]) fand die Neutralisationswärme des Bleinitrats in Bezug auf wasserfreies Oxyd 178 K; die Bildungswärme des letzteren ist 503 K, und somit die des gelösten Nitrats

$$Pb + 2\,N + 6\,O + Aq = Pb\,N^2\,O^6\,Aq + 979\,K.$$

Die Lösungswärme ist von demselben zu — 76 K bestimmt worden; für die Bildungswärme des festen Salzes folgt daher

$$Pb + 2\,N + 6\,O = Pb\,N^2\,O^6 + 1055\,K.$$

Die älteren Bestimmungen von Favre und Silbermann und Andrews sollen übergangen werden.

Wenn eine Lösung von normalem Bleinitrat mit der Hälfte ihres Äquivalents Kali versetzt wird, so fällt ein basisches Nitrat, $PbO \cdot HNO^3$ nieder, und Kaliumnitrat bleibt in Lösung. Thomsen beobachtete für diesen Vorgang 127 K. Mit Rücksicht auf die Neutralisationswärme des salpetersauren Kalis und Bleioxyds, 138 und 178 K, folgt für die Neutralisationswärme des basischen Nitrats

$$PbO + H\,N\,O^3\,Aq = PbO \cdot H\,N\,O^3 + Aq + 168\,K.$$

Es wird also fast dieselbe Wärmemenge entwickelt, wenn Bleioxyd mit einem oder mit zwei Atomen Salpetersäure sich verbindet, wobei freilich im ersten Falle ein fester, im zweiten ein gelöster Körper entsteht.

Ferner untersuchte Thomsen die Einwirkung eines Überschusses von Kali, so dass das Bleioxyd in Lösung blieb. Es wurden dabei 83 K erhalten.

Der Unterschied beider Neutralisationswärmen beträgt 275 — 178 = 97 K; da indessen nur 83 K beobachtet wurden, so folgt, dass die Lösung des Bleioxyds in überschüssigem Kali unter Wärmeabsorption, — 14 K, stattfindet.

l. Kohlensaures Bleioxyd.

Spezifische Wärme 0·791, Atomwärme 0·211 K.

Durch Fällen von Bleinitrat mit Natriumcarbonat erhielt Thomsen eine Wärmeentwicklung von 61 K, woraus die Bildungswärme des Carbonats folgt

$$Pb + C + 3\,O = Pb\,CO^3 + 729\,K.$$

[1]) Pogg. 143. 508. 1871.

Für die Neutralisationswärme ergiebt sich 167 *K* für gelöste, 226 *K* für gasförmige Kohlensäure.

§ 24. Wismuth und seine Verbindungen.

a. Wismuth.

Spezifische Wärme 0·0308, Atomwärme 0·0640 *K*. Die Schmelzwärme beträgt in unseren Einheiten 26·3 *K*

b. Wismuthchlorür.

Gepulvertes Wismuth entzündet sich im Chlor nur unsicher; durch die Gegenwart einer Spur Antimon erlangt man dagegen eine regelmässige Reaktion. Thomsen[1]) bestimmte auf diese Weise die Bildungswärme des Wismuthchlorürs

$$\mathbf{Bi} + 3\,Cl = \mathbf{Bi\,Cl^3} + 906\,K$$

welche sehr nahe der des Antimons gleich ist.

c. Wismuthoxychlorid.

Das Chlorür zersetzt sich mit Wasser genau nach der Gleichung $Bi\,Cl^3 + H^2O = Bi\,O\,Cl + 2\,H\,Cl$. Die entsprechende Wärmetönung ist nach Thomsen (l. cit.)

$$\mathbf{Bi\,Cl^3} + Aq = \mathbf{Bi\,O\,Cl} + 2\,H\,Cl\,Aq + 78\,K$$

woraus in bekannter Weise folgt

$$\mathbf{Bi} + O + Cl = \mathbf{Bi\,O\,Cl} + 882\,K.$$

d. Wismuthoxyd.

Spezifische Wärme 0·0605, Atomwärme 0·283 *K*.

Durch Behandlung des gefällten Hydroxyds mit Salzsäure wurde von Thomsen das Oxychlorid Bi O Cl erzeugt:

$$\mathbf{Bi\,O^3\,H^3} + H\,Cl\,Aq = \mathbf{Bi\,O\,Cl} + Aq + 142\,K$$

woraus sich ergiebt

$$2\,\mathbf{Bi} + 3\,O + 3\,H^2O = \mathbf{Bi^2\,O^6\,H^6} + 2 \times 691\,K.$$

Für die Oxydationswärme des Wismuths existiert ausserdem eine ältere Bestimmung von Woods,[2]) nach welcher sie 95·5 cal. pro Gramm beträgt. Für Bi = 208 würde das 199 *K* ausmachen, was mit der obigen Zahl nicht zu vereinigen ist.

§ 25. Zinn und seine Verbindungen.

a. Zinn.

Spezifische Wärme 0·0562, Atomwärme 0·066 *K*. Schmelzwärme 15·9 *K*.

---

[1]) Th. U. II, 335. [2]) Phil. Mag. (4) 3, 43. 1852.

b. Zinnoxydul.

4. Despretz,[1] Dulong[2]) sowie Andrews[3]) haben Zinn in Sauerstoff verbrannt. Der erste fand etwa 5300 cal. für 1 g Sauerstoff, der zweite 6510 cal. für 1 l Sauerstoff, der dritte 4230 cal. für 1 g Sauerstoff. In unseren Einheiten macht das 1700, 1457 und 1356 *K*.

Dulong und Andrews haben ferner Zinnoxydul in Sauerstoff verbrannt und 671, resp. 696 *K* gefunden; für die Bildungswärme des Zinnoxyduls folgt daraus 786 und 660 *K*.

Woods[4]) giebt für die letzte Reaktion Zahlen, die auf 703 *K* führen.

Wie man sieht, gehen die Ergebnisse der älteren Versuche weit auseinander. Von neueren Autoren hat sich Thomsen[5]) mit der Bildungswärme der Zinnverbindungen beschäftigt, doch sind seine Versuche mit jenen nicht vergleichbar, da sie sich nicht auf die wasserfreien Oxyde beziehen.

2. Thomsen fällte Zinnchlorür mit Zink. Die Messungen gaben keine scharfen Resultate, so dass er die Zahl der Versuche sehr vermehren musste. Acht einzelne Bestimmungen, die zwischen 289 und 335 schwanken, gaben den Mittelwert 317 *K*.

$$\mathrm{Sn\,Cl^2\,Aq} + \mathbf{Zn} = \mathrm{Zn\,Cl^2\,Aq} + \mathbf{Sn} + 317\,K.$$

Da die Bildungswärme des Chlorzinks 1128 *K* beträgt, so folgt die des Zinnchlorürs

$$\mathbf{Sn} + 2\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{Sn\,Cl^2\,Aq} + 811\,K.$$

Beim Zersetzen einer Lösung von Zinnchlorür mit Natron werden 247 *K* frei; die Neutralisationswärme des Natrons ist 275 *K*, so dass für die Neutralisation des Zinnoxyduls 28 *K* bleiben. Dadurch erhält man mit Rücksicht auf die Bildungswärme von Salzsäure und Wasser

$$\mathbf{Sn} + O + \mathrm{H^2\,O} = \mathbf{Sn\,O^2\,H^2} + 681\,K.$$

Da die Hydratation des Zinnoxyduls voraussichtlich keine Wärmetönung von Belang mit sich bringt, so sieht man, dass von den älteren Zahlen für die Bildung des Oxyduls vermutlich die von Andrews der Wahrheit am nächsten kommt.

c. Zinnchlorür.

Aus den Messungen von Thomsen ergiebt sich, wie mitgeteilt

$$\mathbf{Sn} + 2\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{Sn\,Cl^2\,Aq} + 811\,K.$$

---

[1]) A. ch. ph. 37, 180. 1828.
[2]) C. r. 7, 871. 1838.
[3]) Pogg. 75, 46. 1848.
[4]) Phil. Mag. (4) 4, 378. 1852.
[5]) Th. U. III, 326.

Die Lösungswärme fand Thomsen gleich + 3 *K*, so dass die Bildungswärme des festen Salzes 808 *K* beträgt.

Das Salz $Sn Cl^2 . 2 H^2 O$ löst sich mit — 54 *K* in Wasser.

d. Zinnchlorid.

Die spezifische Wärme des Dampfes beträgt 0·0939, die Atomwärme 0·244 *K*. Für den flüssigen Zustand ist die letztere 0·382 *K*.

1. Der Übergang des Zinnchlorürs in Chlorid erfolgt in salzsaurer Lösung mit grosser Energie, so dass das Chlorür als kräftiges Reduktionsmittel vielfache Anwendung, auch zu thermochemischen Reaktionen gefunden hat. Die Wärme der Oxydation, resp. Chlorirung des Zinnchlorürs ist somit eine wichtige Konstante.

Der nächste Weg zu ihrer Bestimmung wäre die unmittelbare Einwirkung von Chlor, doch lässt sich derselbe nicht mit Sicherheit benutzen, da unter Gelbfärbung der Lösung Nebenreaktionen von unaufgeklärter Natur auftreten.

Zweckmässiger ist die Anwendung der unterchlorigen Säure; dieselbe wird leicht und vollständig reduziert und giebt

$$Sn H^2 Cl^4 Aq + H O Cl Aq = Sn Cl^4 Aq + H Cl Aq + 751 K.$$

Da die unterchlorige Säure unter Entwicklung von 94 *K* ihr Sauerstoffatom verliert, so folgt

$$Sn H^2 Cl^4 Aq + O = Sn Cl^4 Aq + 657 K.$$

Zweitens oxydierte Thomsen Zinnchlorür mit Jodsäure. Es fand sich

$$3 Sn H^2 Cl^4 Aq + H J O^3 Aq = 3 Sn Cl^4 Aq + H J Aq + 1555 K.$$

Der Zerfall von Jodsäure in Jodwasserstoff und Sauerstoff erfordert 426 *K*; somit ist die Oxydationswärme des Zinnchlorürs 1981 = 3 × 660 *K*.

2. Endlich hat Thomsen eine dritte Methode von eigentümlicher Beschaffenheit benutzt. Indem er Zinnchlorür einmal mit übermangansaurem Kali, sodann mit Wasserstoffhyperoxyd oxydierte, und sodann übermangansaures Kali durch Wasserstoffhyperoxyd reduzierte, konnte er die Bildungswärmen der beiden letzten Verbindungen vollständig eliminieren und erhielt die Oxydationswärme des Zinnchlorürs ohne Benutzung irgend einer Konstanten. Man übersieht das leicht aus den folgenden Gleichungen

$$(+)\, 5 Sn H^2 Cl^4 Aq + 6 H Cl Aq + K^2 Mn^2 O^8 Aq = 5 Sn Cl^4 Aq + 2 K Cl. \\ 2 Mn Cl^2 Aq + 5 \times 773 K$$

$$(+)\, 5 Sn H^2 Cl^4 Aq + 5 H^2 O^2 Aq = 5 Sn Cl^4 Aq + 5 \times 888 K$$

$(-)\ 5\,H^2O^2\,Aq + 6\,HCl\,Aq + K^2Mn^2O^8\,Aq = 10\,O + 2\,K\,Cl.2\,Mn\,Cl^2\,Aq + 5 \times 349\,K.$

Addiert man nach Multiplikation mit dem vorgesetzten Zeichen, so folgt

$$10\,Sn\,H^2Cl^4\,Aq + 10\,O = 10\,Sn\,Cl^4\,Aq + 10 \times 656\,K.$$

Diese eigentümliche Elimination, welche in der Thermochemie isoliert dasteht, rührt von der Eigenschaft des Wasserstoffhyperoxyds her, je nach Umständen als Oxydations- und als Reduktionsmittel zu wirken.

Die drei Resultate sind 657, 660 und 656 *K*, sie weichen wenig vom Mittel, 658 *K*, ab, und dieses ist mit grosser Sicherheit als Oxydationswärme des Zinnchlorürs zu betrachten:

$$Sn\,H^2Cl^4\,Aq + O = Sn\,Cl^4\,Aq + 658\,K.$$

Wirkt das Zinnchlorür nicht Sauerstoff sondern Chlor entziehend, so ist

$$Sn\,Cl^2\,Aq + Cl^2 = Sn\,Cl^4\,Aq + 760\,K.$$

Berthelot[1]) hat bei der direkten Einwirkung von Chlor auf Zinnchlorür in salzsaurer Lösung 786 *K* erhalten, doch meint Thomsen, dass er die Wärmekapazität seiner Lösungen zu hoch geschätzt habe.

3. Die wässerige Lösung des Zinnchlorids ist wesentlich als ein Gemenge von Zinnsäure und Salzsäure zu betrachten, da sie mit Natron fast dieselbe Wärmetönung giebt, wie freie Salzsäure. Thomsen[2]) fand

$$Sn\,Cl^4\,Aq + 4\,NaOH\,Aq = Sn\,O^4H^4\,Aq + 4\,Na\,Cl\,Aq + 519\,K.$$

Freie Salzsäure giebt mit vier Natron 550 *K*; für die Verbindung von Zinnsäure und Salzsäure, wie sie in der Lösung existiert, bleiben somit nur 31 *K*.

Bei der Einwirkung von 8 NaOH werden 614 *K* entwickelt, um 95 *K* mehr, als bei 4 NaOH; die letztere Zahl drückt die Neutralisationswärme der Zinnsäure mit vier Äquivalenten Natron aus.

Die Bildungswärme der wässerigen Zinnchloridlösung folgt aus den oben gegebenen Daten zu 1572 *K*. Die Lösungswärme des Chlorids ist sehr gross, weil dasselbe vom Wasser zersetzt wird, sie beträgt 299 *K*; die Bildungswärme ist daher

$$Sn + 4\,Cl = Sn\,Cl^4 + 1273\,K.$$

Das Ergebniss stimmt merkwürdig genau mit den direkten Versuchen von Andrews[3]) über die Bildung von Zinnchlorid aus Chlor und Zinn, welche 1270 *K* ergeben haben.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 5, 329. 1875. [2]) Pogg. 130, 205. 1870.
[3]) Pogg. 75, 247. 1848.

4. Das Zinnchlorid krystallisiert mit Chlorkalium als Doppelsalz $K^2 Sn Cl^6$, analog dem Kaliumplatinchlorid, und es hat ein Interesse, die Bildungswärme dieses Mittelgliedes zwischen den gewöhnlichen Doppelsalzen und den Salzen der metallhaltigen Haloidwasserstoffsäuren kennen zu lernen. Chlorkalium und Zinnchlorid in wässeriger Lösung wirken nicht merklich auf einander; es findet nur eine sehr kleine Wärmebindung, — 2·5 *K*, statt. Die Lösungswärme des Doppelsalzes ist — 34 *K*; da die des Chlorkaliums — 44, und die des Zinnchlorids + 299 *K* ist, so würde die Verbindung von Chlorkalium und Zinnchlorid, wenn sie zwischen den ungelösten Stoffen erfolgte, 241 *K* entwickeln. Das Salz existiert daher nur in fester Form, in der Lösung ist es in Salzsäure, Zinnsäure und Chlorkalium zersetzt.

§ 26. Titan und seine Verbindungen.

Die einzige Titanverbindung, welche bisher calorimetrisch untersucht wurde, ist das Titanchlorid. Thomsen[1]) zersetzte dasselbe mit Wasser, wobei er erhielt

$$Ti\,Cl^4 + Aq = Ti\,O^2\,Aq . 4\,H\,Cl\,Aq + 579\,K.$$

Auf Zusatz von 4 NaOH Aq wurden 477 *K* entwickelt. Da Salzsäure allein 550 *K* gegeben hätte, so folgt für die Wechselwirkung zwischen Titansäure und Salzsäure eine Wärmeentwicklung von 73 *K*, welche eine teilweise Verbindung derselben in wässeriger Lösung anzeigt.

Die Neutralisationswärme der Titansäure konnte nicht bestimmt werden, da diese sich nicht im verdünnten Natron löst.

Ein Zusatz von Flusssäure zu der Lösung des Titanchlorids gab eine erhebliche Wärmewirkung, 309 *K* für 4 H Fl.

§ 27. Gold und seine Verbindungen.

a. Gold.

Spezifische Wärme 0·0324, Atomwärme 0·064 *K*.

Wenn das Gold aus den wässerigen Lösungen seiner Verbindungen niedergeschlagen wird, so erscheint es in mehreren Modifikationen,[2]) die nicht nur verschiedenes Aussehen, sondern auch verschiedene Energie besitzen. Am meisten dem Zustande des kompakten Goldes nähert sich das, welches aus dem Chlorid mit schwefliger Säure niedergeschlagen ist; es erscheint als eine zusammenballende gelbe Masse. Aus der Bromidlösung fällt es durch schweflige Säure als feines, braunes Pulver, welches seine Pulvergestalt auch beim Trocknen beibehält; seine Energie ist, wie unten gezeigt werden wird, um 32 *K* grösser, als die der ersten Modifikation. Aus dem Chlorür, Bromür und Jodür endlich wird es

---

[1]) Pogg. 139, 211. 1879. [2]) Thomsen, J. pr. Ch. (2) 13, 356. 1876.

als feines Pulver von vollkommenen Metallglanz erhalten, dessen Energie die der ersten Modifikation um 47 *K* übertrifft. Die nachstehenden Zahlen beziehen sich auf die erste Modifikation.

b. Goldhydroxyd.

Unsere Kenntnisse über die Bildungswärmen der Goldverbindungen verdanken wir ausschliesslich einer ausgedehnten Arbeit von Thomsen.[1]) Eine Lösung von Goldchlorid wurde mit schwefliger Säure reduziert:

$$2\,AuCl^3Aq + 3\,SO^2Aq = 3\,H^2SO^4Aq + 6\,HClAq + 2\,\mathbf{Au} + 1672\,K.$$

Setzt man die Bildungswärmen ein, so folgt

$$\mathbf{Au} + 3\,Cl + Aq = AuCl^3Aq + 273\,K.$$

Bei der Wechselwirkung von Goldchlorid und Chlorwasserstoffsäure bildet sich Chlorgoldwasserstoffsäure, $HAuCl^4$, unter Entwicklung von 45 *K*. Wird andererseits Goldhydroxyd in Salzsäure aufgelöst, so ist die Wärmetönung

$$\mathbf{AuO^3H^3} + 4\,HClAq = HAuCl^4Aq + 230\,K.$$

Hieraus lässt sich die Bildungswärme des Hydroxyds berechnen; sie beträgt

$$2\,\mathbf{Au} + 3\,\mathbf{O} + 3\,H^2O = 2\,\mathbf{AuO^3H^3} - 2 \times 66\,K.$$

Dieselbe ist negativ, Sauerstoff und Gold würden bei ihrer unmittelbaren Verbindung Wärme verbrauchen.

c. Goldchlorid.

Die Bildungswärme dieser Verbindung ist eben mitgeteilt worden; sie beträgt 273 *K* für die wässerige Lösung. Da bei der Einwirkung von Salzsäure auf dieselbe weitere 47 *K* frei werden, so folgt die Bildungswärme der Chlorgoldwasserstoffsäure

$$\mathbf{Au} + 4\,Cl + H + Aq = HAuCl^4Aq + 713\,K.$$

Die Lösungswärme des Goldchlorids ist 45 *K*, somit die Bildungswärme des festen Körpers

$$\mathbf{Au} + 3\,Cl = \mathbf{AuCl^3} + 228\,K.$$

Die Lösungswärme des Salzes $AuCl^3.2\,H^2O$ ist gleich -17 *K*, die der festen Chlorgoldwasserstoffsäure $HAuCl^4.4\,H^2O$ gleich -58 *K* gefunden worden.

d. Goldbromid.

1. Durch Auflösen von Goldhydroxyd in Bromwasserstoffsäure wurde Bromgoldwasserstoffsäure, $HAuBr^4$, erzeugt:

[1]) J. pr. Ch. (2) 13, 348. 1876.

$$\mathrm{Au\,O^3H^3 + 4\,HBr\,Aq = H\,Au\,Br^4\,Aq} + 368\,K.$$

Da Goldbromid mit Bromwasserstoffsäure 77 *K* entwickelt, so würde die Umwandlung des Hydroxyds in das Bromid 289 *K* geben:

$$\mathrm{Au\,O^3H^3\,2\,H\,Br\,Aq = Au\,Br^3\,Aq} + 289\,K.$$

Daraus folgt die Bildungswärme des Bromids

$$\mathrm{Au + 3\,Br + Aq = AuBr^3\,Aq} + 51\,K$$

und die der Bromgoldwasserstoffsäure

$$\mathrm{Au} + 4\,\mathrm{Br} + H + \mathrm{Aq = H\,Au\,Br^4\,Aq} + 412\,K.$$

2. Thomsen reduzierte ferner die Bromgoldwasserstoffsäure mit schwefliger Säure, und fand dabei 618 *K*. Berechnet man daraus die Bildungswärme, so kommt 446 statt 412 *K*, wie oben gefunden. Thomsen schreibt den Unterschied dem Umstande zu, dass in beiden Fällen das Gold in verschiedenen Modifikationen ausgeschieden werde, und unterstützt diese Anschauung durch den Nachweis, dass in der Bestimmung der Wärmetönung zwischen Goldhydroxyd und Bromwasserstoff kein Fehler enthalten sei, indem er nach einer indirekten Methode den Unterschied der Reaktionswärmen der Chlor- und Bromverbindungen mass, und ihn übereinstimmend mit dem direkten Resultat fand. Es gab nämlich die Einwirkung von 3 Bromwasserstoff auf Goldchlorid 152 *K*, die von 3 Chlorwasserstoff auf Goldbromid 43 *K*. Der Unterschied beider Zahlen muss gleich dem Unterschied der Neutralisationswärmen sein; diese betragen 185 und 289 *K*, und wir haben einerseits 109 *K*, andererseits 104 *K*, also eine genügende Übereinstimmung. Weiteren Versuchen wurde die Chlor- und Bromgoldwasserstoffsäure zu Grunde gelegt; sie ergaben 138 *K* für die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Chlorgoldwasserstoffsäure und $-5\,K$ für die umgekehrte Reaktion; der Unterschied ist 143 *K*. Die Bildungswärmen der Goldverbindungen aus Goldhydroxyd und Halogenwasserstoff sind 230 und 368 *K*, ihr Unterschied 138 *K* statt 143 *K*, also wiederum eine ziemliche Übereinstimmung.

Die Neutralisationswärmen der Bromverbindungen des Goldes sind erheblich grösser, als die der Chlorverbindungen, obwohl die Stoffe gelöst bleiben. Ein ähnliches Verhalten hat sich schon beim Kadmium gezeigt.

Die Lösungswärme des Goldbromids ist $-38\,K$, somit seine Bildungswärme im festen Zustande 88 *K*.

e. Goldchlorür.

Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Goldchlorür zerfällt dieses in Goldchlorid und metallisches Gold. Thomsen fand

$$3\,\mathbf{Au\,Cl} + H\,Cl\,Aq = H\,Au\,Cl^4\,Aq + 2\,\mathbf{Au} + 50\,K$$

woraus

$$\mathbf{Au}^* + Cl = \mathbf{Au\,Cl} + 89\,K.$$

Indessen scheidet sich das Gold hier in einer Form aus, die, wie gleich gezeigt werden soll, 47 *K* mehr Energie besitzt, als die durch schweflige Säure aus dem Chlorid reduzierte; es müssen daher $^2/_3$ dieses Wertes abgezogen werden, wenn man die Bildungswärme des Chlorürs auf die als normal angenommene Modifikation beziehen will, da von den drei Atomen Gold sich nur zwei metallisch ausscheiden. Es ist daher

$$\mathbf{Au} + Cl = \mathbf{Au\,Cl} + 58\,K.$$

f. Goldbromür.

Eine ähnliche Reaktion wie bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Goldchlorür findet auch, und zwar weit leichter, zwischen Goldbromür und Bromwasserstoff statt. Die thermische Messung ergab

$$3\,\mathbf{Au\,Br} + H\,Br\,Aq = H\,Au\,Br^4 + 2\,\mathbf{Au}^* + 37\,K.$$

Die Bildungswärme des Bromürs für die Modifikation, in welcher das Gold sich ausscheidet ist 30 — $^2/_3$ x, wenn x der Energieunterschied zwischen der hier auftretenden Modifikation und der normalen des Goldes ist.

Bei der Zerlegung des Bromürs durch schweflige Säure wird das Gold in ähnlicher Form erhalten. Thomsen beobachtete

$$2\,\mathbf{Au\,Br} + 2\,H^2\,SO^3\,Aq = 2\,\mathbf{Au}^* + 2\,H\,Br\,Aq + 2\,H^2\,SO^4\,Aq + 428\,K.$$

Die Bildungswärme ergiebt sich hieraus gleich 46 — x, wo x dieselbe Bedeutung hat. Da also $46 - x = 30 - {}^2/_3\,x$, so folgt $x = 48\,K$ und die Bildungswärme des Goldbromürs ist:

$$\mathbf{Au} + Br = \mathbf{AuBr} - 1\,K.$$

g. Goldjodür.

Durch die Wechselwirkung von Goldchlorid und Jodkalium entsteht Chlorkalium, Goldjodür und freies Jod:

$$Au\,Cl^3\,Aq + 3\,K\,J\,Aq = 3\,K\,Cl\,Aq + \mathbf{Au\,J} + 2\,\mathbf{J} + 457\,K.$$

Die Bildungswärme des Jodürs folgt hieraus:

$$\mathbf{Au} + \mathbf{J} = \mathbf{Au\,J} - 55\,K.$$

Dieser Wert ist unabhängig von der Verschiedenheit der Energie des metallischen Goldes und bezieht sich auf den Zustand, in welchem es

*) Der Stern weist auf die abweichende Modifikation des Goldes hin.

aus dem Chlorid durch schweflige Säure reduziert wird. Aus dem Jodür wird es durch schweflige Säure nicht in derselben Form erhalten, sondern wie aus allen seinen Monoverbindungen als metallglänzendes feines Pulver. Thomsen erhielt dabei eine Wärmeentwicklung von 234 *K*, woraus die Bildungswärme — 89 *K* folgt; der Unterschied von 45 *K*, welcher dem Übergange der einen Modifikation des Goldes in die andere entspricht, ist nahe gleich der an dem Bromür auf ganz anderem Wege gefundenen Zahl 48 *K*.

§ 28. Platin und seine Verbindungen.

a. Platin.

Spezifische Wärme 0·0325, Atomwärme 0·063 *K*.

Die totale von 17° bis zur Schmelzung erforderliche Wärmemenge ist von Violle[1]) zu 101·85 cal. pro Gramm, die Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur zu 27·18 cal. bestimmt worden. In unseren Einheiten sind die Werte 198 und 52·9 *K*.

b. Chlorplatinwasserstoff.

1. Auch die Platinverbindungen sind bisher ausschliesslich von Thomsen[2]) thermochemisch untersucht worden. Der Fundamentalversuch, Reduktion durch ein elektropositiveres Metall, als welches Kobalt benutzt wurde, ist an mehreren Platinverbindungen ausgeführt worden; zuerst werde der Versuch mit Natriumplatinchlorid erwähnt.

Das krystallisierte Salz, $Na^2PtCl\,Cl^6 \cdot 6\,H^2O$ wurde in festem Zustande in schwach angesäuertes Wasser eingetragen, in welchem Kobaltpulver suspendiert war; die Reaktion ist

$$Na^2PtCl^6 \cdot 6\,H^2O + 2\,Co + Aq = 2\,NaCl\,Aq + 2\,CoCl^2Aq + Pt + 967\,K.$$

Da die Bildungswärme des Kobaltchlorürs 948 *K* beträgt, so berechnet sich die des festen Natriumplatinchlorids

$$2\,Na + Pt + 6\,Cl + 6\,H^2O = Na^2PtCl^6 \cdot 6H^2O + 2883\,K.$$

Betrachtet man das Chlornatrium als vorgebildet, so ist

$$Pt + 4\,Cl + 2\,NaCl + 6\,H^2O = Na^2PtCl^6 \cdot 6H^2O + 929\,K.$$

Die Lösungswärme des Salzes beträgt — 106 *K*; die Bildungswärme in wässeriger Lösung daher 2777, resp. 823, oder, wenn gelöstes Chlornatrium angenommen wird, 846 *K*.

2. Die Neutralisationswärme der Chlorplatinwasserstoffsäure mit Natron beträgt 272 *K* für die beiden Äquivalente, schliesst sich also sehr nahe der der Salzsäure an. Auch verhält sich die Platinverbin-

[1]) C. r. 85, 546. 1877.

[2]) J. pr. Ch. 15, 436. 1877.

dung gegen einen Überschuss der Basis ganz wie diese, denn es erfolgt keine weitere Wärmetönung; 4 Äquivalente Natron geben 272 und 6 Äquivalente geben 273 *K*, also gleiche Zahlen.

Aus der Gleichheit der Neutralisationswärmen von Salzsäure und Chlorplatinwasserstoffsäure folgt, dass die Bildungswärme der letzteren aus Platin, Chlor und Salzsäure gleich sein muss der Bildungswärme der gelösten Platindoppelchloride aus Platin, Chlor und dem Chlorid. Man kann nämlich sich die Entstehung der letzteren auf zwei Wegen vorgehend denken. Einerseits, indem sich Platin und Chlor zu Platinchlorid vereinigt, dies mit Salzsäure zusammentritt, und die gebildete Chlorplatinwasserstoffsäure mit der fraglichen Basis das Salz bildet. Andererseits kann die Basis mit Salzsäure neutralisiert, und das gebildete Chlorid mit dem Platinchlorid vereinigt werden. Da die beiden Neutralisationsvorgänge gleiche Wärmemengen entwickeln, muss auch die Wärmetönung der übrigen Reaktionen, Verbindung des Platinchlorids mit Salzsäure einerseits, mit einem Chlorid andererseits, übereinstimmen.

Somit ist die Bildungswärme der Chlorplatinwasserstoffsäure gleich der des gelösten Natriumplatinchlorids:

$$\mathbf{Pt} + 4\,Cl + 2\mathrm{H\,Cl\,Aq} = \mathrm{H^2\,Pt\,Cl^6\,Aq} + 846\,K$$

oder, von den Elementen aus gerechnet

$$2\,H + \mathbf{Pt} + 6\,Cl + \mathrm{Aq} = \mathrm{H^2\,Pt\,Cl^6\,Aq} + 1632\,K.$$

3. Auf Grundlage des Gesagten lassen sich weitere Bildungswärmen von Platindoppelchloriden berechnen, die für den gelösten Zustand gelten. Lösungswärmen sind ausserdem nur noch für das wasserfreie Natriumplatinchlorid (+ 85 *K*) und für das Kaliumplatinchlorid bestimmt worden; die letztere beträgt — 138 *K*.

c. Bromplatinwasserstoff.

Thomsen reduzierte mit Kobalt sowohl gelöstes Natrium- wie festes Kaliumplatinbromid. Da die Neutralisationswärmen der beiden Basen gleich sind, so müssen die Reduktionswärmen der gelösten Stoffe es auch sein; gefunden wurde 882 und 769 *K*. Nach Hinzufügung der Lösungswärme wird der letztere Wert 892 *K*; wir benutzen das Mittel 887 *K*. Die Bildungswärme des gelösten Kobaltbromürs ist auf 729 *K* zu setzen, und es ist daher

$$\mathbf{Pt} + 4\,\mathrm{Br} + 2\,\mathrm{Na\,Br\,Aq} = \mathrm{Na^2\,Pt\,Br^6\,Aq} + 572\,K.$$

Derselbe Wert gilt für die Kalium- und die Wasserstoffverbindung.

d. Natriumplatinchlorür.

Eine Lösung von Natriumplatinchlorid wird durch Kupferchlorür augenblicklich reduziert

$$Na^2 Pt Cl^6 Aq + Cu^2 Cl^2 = Na^2 Pt Cl^4 Aq + 2 Cu Cl^2 Aq + 166 K.$$

Da $Cu^2 Cl^2 + 2\,Cl + Aq = 2\,Cu Cl^2 Aq + 596\,K$

so folgt $Na^2 Pt Cl^4 Aq + 2\,Cl = Na^2 Pt Cl^6 Aq + 430\,K.$

Da weiter $Pt + 4\,Cl + 2\,Na Cl Aq = Na^2 Pt Cl^6 Aq + 846\,K$

so folgt $Pt + 2\,Cl + 2\,Na Cl Aq = Na^2 Pt Cl^4 Aq + 416\,K.$

Die Lösungswärme des Natriumsalzes ist nicht bestimmt worden; die der Kaliumverbindung beträgt — 122 *K.*

e. Kaliumplatinbromür.

Kaliumplatinbromür wurde durch Brom in das Bromid übergeführt

$$K^2 Pt Br^4 Aq + 2 Br = K^2 Pt Br^6 Aq + 254\,K.$$

Da die Bildungswärme des letzteren 572 *K* beträgt, so folgt

$$Pt + 2 Br + 2\,K Br Aq = K^2 Pt Br^4 Aq + 318\,K.$$

Die Lösungswärme ist — 106 *K.*

f. Platinoxydul.

Kaliumplatinchlorür wurde durch die äquivalente Menge Kali zersetzt; beim Erwärmen fiel schwarzes Platinoxydul, welches nach dem Auswaschen mit verdünnter Ameisensäure reduziert wurde:

$$Pt O^2 H^2 + C H^2 O^2 Aq = Pt + CO^2 + Aq + 448\,K.$$

Da die Oxydationswärme der Ameisensäure nach Thomsen 627 *K* beträgt, so wird

$$Pt + O + H^2 O = Pt O^2 H^2 + 179\,K.$$

Aus diesem Wert lassen sich die Neutralisationswärmen berechnen. Wir hatten oben

$$Pt + 2\,Cl + 2 H Cl Aq = H^2 Pt Cl^4 Aq + 416\,K.$$

Da nun (—) $2H + 2\,Cl + Aq = 2 H Cl Aq + 786\,K$

(+) $2H + O = H^2 O + 684\,K$

(—) $Pt + O + H^2 O = Pt O^2 H^2 + 179\,K$

$$Pt O^2 H^2 + 4\,H Cl Aq = H^2 Pt Cl^4 Aq + 135\,K.$$

Ebenso hat man

$$Pt O^2 H^2 + 4\,H Br Aq = H^2 Pt Br^4 Aq + 255\,K.$$

Ferner findet man leicht

$$Pt + 2O + 6\,H Cl Aq = H^2 Pt Cl^6 Aq + 641\,K$$

$$Pt + 2O + 6\,H Br Aq = H^2 Pt Br^6 Aq + 804\,K.$$

Sowohl bei den Oxydul-, wie bei den Oxydverbindungen bringt die Vereinigung mit Bromwasserstoffsäure weit grössere Wärmemengen hervor, als die mit Chlorwasserstoffsäure, wie wir das schon früher beim Kadmium und Gold gefunden hatten.

§ 29. Palladium und seine Verbindungen.

a. Palladium.

Spezifische Wärme 0·0593, Atomwärme 0·063 *K*.

Die totale Wärme von 0° bis zum geschmolzenen Metall bei 1500° beträgt nach Violle[1]) 146·1 cal., die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt 36·3; in unseren Einheiten 155 und 38·5 *K*.

b. Palladoverbindungen.[2])

1. Kaliumpalladochlorid, K^2PdCl^4 wurde mit Kobalt reduziert

$$K^2PdCl^4Aq + \mathbf{Co} = 2KClAq + CoCl^2Aq + \mathbf{Pd} + 473\,K$$

woraus, wie oben (S. 281),

$$\mathbf{Pd} + 2\,Cl + 2KClAq = K^2PdCl^4Aq + 475\,K.$$

Dasselbe Salz gab bei der Reduktion mit Kupferchlorür

$$K^2PdCl^4Aq + \mathbf{Cu^2Cl^2} = 2KClAq + 2\,CuCl^2 + \mathbf{Pd} + 113\,K$$

woraus die Bildungswärme zu 483 *K* folgt. Das Mittel ist 479 *K*.

$$\mathbf{Pd} + 2\,Cl + 2KClAq = K^2PdCl^4Aq + 479\,K.$$

Die Lösungswärme des Salzes ist — 136 *K*.

2. Durch Zerlegung von Natriumpalladochlorid mit Natron werden 126 *K* frei, woraus die Bildungswärme des Palladiumoxyduls gefunden wird

$$\mathbf{Pd} + O + H^2O = \mathbf{PdO^2H^2} + 227\,K.$$

Auch kann die Neutralisationswärme desselben berechnet werden; sie beträgt

$$\mathbf{PdO^2H^2} + 4\,HClAq = H^2PdCl^4Aq + 149\,K.$$

Die Lösung der Chlorpalladowasserstoffsäure, H^2PdCl^4, welche durch Auflösen von Palladochlorür in Salzsäure erhalten war, gab mit Natron 273 *K*, also wiederum sehr nahe dieselbe Neutralisationswärme, wie die Salzsäure.

3. Palladiumjodür, PdJ^2, wurde aus Kaliumpalladiumchlorür mit Jodkalium niedergeschlagen:

$$K^2PdCl^4Aq + 2KJAq = 4\,KClAq + \mathbf{PdJ^2} + 226\,K$$

woraus

$$\mathbf{Pd} + \mathbf{J^2} = \mathbf{PdJ^2} + 182\,K.$$

[1]) C. r. 87, 983. 1878.

[2]) Thomsen, J. pr. Ch. (2) 15, 454. 1877.

4. Isambert hat[1]) einige ammoniakalische Palladiumverbindungen untersucht. Das Jodür gab beim Übergange in die Verbindung $Pd J^2 . 2 NH^3$ 340 *K*, das Chlorür 400 *K*. Die Verbindungen $Pd J^2 \cdot 4 NH^3$ und $Pd Cl^2 \cdot 4 NH^3$ geben an verdünnte Salzsäure die Hälfte ihres Ammoniaks ab; aus der entsprechenden Wärmeentwicklung berechnet Isambert die Verbindungswärme von $Pd J^2 \cdot 2 NH^3$ und $2 NH^3$ zu 311 *K*; die Chlorverbindung giebt 257 *K*. Alle Messungen sind nur annähernd.

c. Palladiverbindungen.

Die höheren Verbindungsstufen des Palladiums zersetzen sich viel leichter, als die entsprechenden Platinverbindungen, zum Teil schon beim Auflösen. Thomsen operierte daher stets mit dem krystallisierten Kaliumpalladichlorid. Dasselbe gab, mit Kupferchlorür reduziert

$$K^2 Pd Cl^6 + 2 Cu^2 Cl^2 + Aq = 4 Cu Cl^2 Aq + 2 K Cl Aq + Pd + 316\ K.$$

Daraus folgt $Pd + 4\ Cl + 2 K Cl = K^2 Pd Cl^6 + 789\ K.$

In einer zweiten Versuchsreihe wurde dasselbe Salz mit Jodkalium zerlegt

$$K^2 Pd Cl^6 + 4 K J Aq = 6 K Cl Aq + Pd J^2 + 2 J + 346\ K.$$

Da die Bildungswärme des Palladiumjodürs bekannt ist, so folgt

$$Pd + 4\ Cl + 2 K Cl = K^2 Pd Cl^6 + 793\ K.$$

Das Mittel ist 791 *K*.

Endlich wurde das Salz mit Natronlauge zersetzt

$$K^2 Pd Cl^6 + 4 NaOH Aq = 2 K Cl Aq + 4 Na Cl Aq + Pd O^4 H^4 + 180\ K$$

woraus $Pd + 2 O + 2 H^2 O = Pd O^4 H^4 + 304\ K.$

Die Neutralisationswärme lässt sich nicht genau berechnen, da die Lösungswärme des Kaliumpalladiumchlorids wegen eintretender Zersetzung nur annähernd bestimmt werden kann; sie ist ungefähr — 150 *K* gefunden worden. Alsdann wäre die Neutralisationswärme des Palladiumoxyds 220 *K*.

Sechstes Kapitel.

Spezielle Thermochemie der organischen Verbindungen.

§ 1. Einleitung.

1. **Allgemeines.** Während die spezielle Chemie der Kohlenstoffverbindungen ausserordentlich entwickelt ist, was die Kenntnis der Eigenschaften und Umwandlungen anlangt, haben die thermochemischen

[1]) C. r. 91, 768. 1880.

Untersuchungen der organischen Substanzen bisher sich innerhalb sehr enger Grenzen bewegt. Die Ursache davon liegt in der Beschaffenheit der Reaktionen, durch welche diese Stoffe entstehen und sich verwandeln. Während die Verbindungen der anorganischen Chemie bei ihrer Wechselwirkung gewöhnlich schnell verlaufende und präzis endigende Vorgänge verursachen, wirken die organischen Verbindungen meist erst bei höherer Temperatur auf einander, und brauchen dazu eine mehr oder minder lange Zeit. Ferner ist der Verlauf des Vorgangs selten durch eine einzige Gleichung darstellbar. Es finden fast immer zwischen den vorhandenen Stoffen mehrere Vorgänge gleichzeitig statt, und das Resultat der chemischen Wirkung ist kein einheitliches. In der That ist das Erscheinen von „Nebenprodukten" eine charakteristische Eigentümlichkeit der Reaktionen zwischen Kohlenstoffverbindungen.

Alle diese Umstände erweisen sich als ebensoviel Hindernisse der thermochemischen Untersuchung, welche schnelle, bei Zimmertemperatur verlaufende und ausschliesslich in einem bestimmten Sinne sich vollziehende Reaktionen beansprucht. Dadurch erklärt sich die verhältnismässig geringe Ausdehnung, welche die thermochemische Kenntnis der organischen Verbindungen bisher nur erreicht hat.

Im Gegensatze dazu haben dieselben Eigentümlichkeiten der organischen Chemie, welche sich für ihre theoretische Entwicklung so förderlich erwiesen haben, die geringe Anzahl der in den Verbindungen vorkommenden Elemente und das Statthaben mannigfaltiger genetischer und Analogiebeziehungen unter den Stoffen, die nach dieser Seite gerichtete Forschung alsbald als sehr lohnend erwiesen. Seit den Untersuchungen von Favre und Silbermann, welche durch eine ungeschickte Verwendung ihrer Resultate[1]) den einfachen Ausdruck ihrer Messungsresultate verfehlt haben, hat man Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen homologer Verbindungen gesucht und gefunden. Es ist bereits erwähnt worden, dass Berthelot schon 1865 das Statthaben konstanter Unterschiede beim Aufsteigen in der homologen Reihe der Alkohole und Säuren aus den von Favre und Silbermannn gemessenen Verbrennungswärmen berechnet hat, und in neuester Zeit ist J. Thomsen[3]) durch die Bestimmung zahlreicher Verbrennungswärmen unter vergleichbaren Umständen zu einer Reihe derartiger Beziehungen gelangt, welche die Bildungswärmen vieler organischer Verbindungen mit grosser An-

[1]) Sie bezogen die Verbrennungswärmen auf ein Gramm, statt auf Molekulargewichte.

[2]) A. ch. ph. (4) 6, 329. 1865.

[3]) Thermoch. Unters. IV. Band, Leipzig 1886.

näherung vorauszuberechnen gestatten. Ein derartiges Ergebnis hat die Thermochemie der anorganischen Verbindungen bisher nur an den gelösten Salzen aufzuweisen.

2. **Die Verbrennungswärme.** Es giebt zur thermochemischen Untersuchung organischer Verbindungen eine allgemeine Methode, welche indirekt zahlreiche Reaktionswärmen zu bestimmen gestattet. Es ist dieselbe, welche die organische Analyse so einfach macht: die vollständige Verbrennung. Die dabei entwickelte Wärmemenge ist dasjenige thermochemische Datum, welches am frühesten die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen hat, und dessen Kenntnis die ersten wesentlich praktischen Anfänge der Thermochemie in ihren technischen und physiologischen Anwendungen begründet hat.

Während aber vor 1840 die Verbrennungswärmen keine über die Kenntnis ihres numerischen Wertes hinausgehende Bedeutung hatten, war seitdem durch den von Hess aufgestellten Satz von der Konstanz der Wärmesummen, sowie seit 1842 durch die Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie die Möglichkeit gegeben, auch weiterliegende Fragen durch sie zu beantworten. Hess selbst zeigte[1]) alsbald, wie sie zur indirekten Bestimmung von Reaktionswärmen angewendet werden können, deren unmittelbare Feststellung schwierig oder unmöglich ist, indem er die Bildungswärme des Kohlenoxyds berechnete, und sprach allgemein aus, dass die Verbrennungswärme einer zusammengesetzten Verbindung um ebensoviel kleiner als die der Bestandteile ausfallen muss, als Wärme beim Verbindungsvorgang ausgetreten ist.

Es ist bemerkenswert, dass dieser prinzipiell so wichtige Schritt fast vergeblich gethan war. Hess selbst beschränkte seine Arbeiten später ausschliesslich auf anorganische Verbindungen und bei seinen Zeitgenossen und Nachfolgern, welche Verbrennungswärmen bestimmten, findet sich nur selten ein schüchterner Versuch, aus den Messungen Schlüsse zu ziehen, die mehr enthalten, als einen Widerspruch gegen das von Dulong aufgestellte „Gesetz", dass zusammengesetzte Stoffe beim Verbrennen ebensoviel Wärme entwickeln, als ihre Elemente für sich. Insbesondere wussten Favre und Silbermann das von ihnen gesammelte reichliche Material über die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen nicht weiter zu verwerten.

Dieses geschah erst 1865 durch Berthelot,[2]) welcher die Zahlen der genannten Forscher seinen ausgedehnten Rechnungen zu Grunde

---

[1]) Pogg. 52, 79. 1842.

[2]) A. ch. ph. (4) 6, 329 1865.

legte und unter Anwendung des Energieprinzipes für eine grössere Anzahl von wirklichen und gedachten Vorgängen zwischen organischen Verbindungen die zugehörigen Wärmetönungen ermittelte. Indessen sind die erhaltenen Ergebnisse durch die Ungenauigkeiten der benutzten Zahlenwerte vielfach unzuverlässig.

Erst weit später hat Berthelot selbständige calorimetrische Messungen begonnen, welche die damals errechneten Ergebnisse häufig stark modifizierten; auch hat er zahlreiche Schüler, unter denen hauptsächlich Luginin zu nennen ist, für diese Arbeiten zu interessieren gewusst. Seine auf die Technik derartiger Versuche bezüglichen Arbeiten werden alsbald eingehend besprochen werden.

Endlich hat in neuester Zeit J. Thomsen eine grosse Anzahl von Verbrennungswärmen nach einer sehr fein ausgearbeiteten Methode bestimmt.[1]) Seine Ergebnisse haben Anspruch darauf, als Grundlage für die Berechnung der thermischen Beziehungen organischer Verbindungen in derselben Weise zu gelten, wie seine älteren Arbeiten dies für die anorganischen Verbindungen unzweifelhaft sind.

3. **Die Verbrennungsmethode.** Am nächsten liegend und demgemäss am frühesten angewendet ist zur Bestimmung der Verbrennungswärmen das Verfahren, den zu untersuchenden Stoff innerhalb des Calorimeters durch zugeleiteten Sauerstoff folgeweise zu verbrennen; schon Lavoisier und Laplace benutzten diese Methode. Ausgebildet und verfeinert wurde dieselbe wesentlich durch Favre und Silbermann,[2]) welche dem Apparat die typische Form, bestehend aus der Verbrennungskammer und dem Schlangenrohr, durch welches behufs Temperaturausgleichung die Verbrennungsgase gehen mussten, das Ganze in ein Wassercalorimeter versenkt, gegeben haben. Berthelot ersetzte den metallenen Apparat durch einen gläsernen, welcher eine bessere Beobachtung der Vorgänge im Inneren gestattet, und Luginin[3]) hat neuerdings sehr eingehend die Einzelheiten der Zusammenstellung und Behandlung des Verbrennungscalorimeters beschrieben.

Je nachdem der zu untersuchende Stoff fest, flüssig oder gasförmig ist, wird er in einem Schälchen, in einer Lampe oder aus einem passenden Brennerrohr verbrannt; bei Gasen ist es häufig nötig, Zusätze von anderen Gasen zu machen, um die Verbrennung in erforderlicher Weise regeln zu können.

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen. IV. Band. Leipzig 1886.

[2]) A. ch. ph. (3) 34, 359. 1852.

[3]) A. ch. ph. (5) 27, 347. 1882.

In neuerer Zeit ist die Verbrennungsmethode durch J. Thomsen [1]) zu einem hohen Grade der Ausbildung gebracht worden, und zwar wesentlich durch die Konstruktion von dessen Universalbrenner. Die beistehende Zeichnung (Fig. 14) giebt denselben wieder. Er dient zur Verbrennung flüchtiger Flüssigkeiten, welche durch den Docht aufgesogen und mit Hilfe eines durch g eingeführten Gasstromes verdampft werden; die erforderliche Wärme wird durch einen galvanischen Strom geliefert, welcher den dünnen, um das Brennerrohr gewickelten Platindrath e f erhitzt. Durch Regulierung des Gaszutrittes, sowie des galvanischen Stromes gelingt es leicht, aus der Brennermündung h, die aus einem dünnen Platinröhrchen besteht, eine nichtrussende Flamme von passender Grösse zu erlangen. Der Sauerstoff wird durch l zugeführt. Mit dem Pfropfen i wird der Brenner von unten in die Kammer des Calorimeters eingesetzt, aus welcher die Verbrennungsprodukte durch ein langes Schlangenrohr in die Absorptionsapparate gehen. Ist einmal die Stromstärke des Gases, wie des elektrischen Stromes, reguliert, so geht der Verbrennungsvorgang vollkommen regelmässig vor sich.

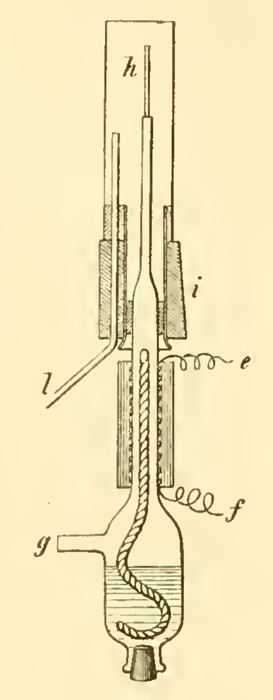


Fig. 14.

Um aus der unter diesen Umständen dem Calorimeter abgegebenen Wärme die eigentliche Verbrennungswärme zu berechnen, hat man zahlreiche Korrektionen anzubringen. Zuerst gelangen die Dämpfe mit einer höheren Temperatur in das Calorimeter und bringen demselben für eine Molekel eine Wärmemenge $(\delta - 18)\mu$ zu, wo δ die Temperatur des Dampfes, μ seine Molekularwärme und 18^0 die Calorimetertemperatur ist. Die Grösse μ ist selten bekannt, lässt sich aber mit genügender Annäherung berechnen, indem man die Atomwärme $H = 0{\cdot}0156$, $C = 0{\cdot}0312$, $O = 0{\cdot}0516\,K$ benutzt. Genauer noch ist die Rechnung, dass bei Homologen für je CH^2 die Molekularwärme um $0.0624\,K$ zunimmt. Ferner hat die zur Vergasung benutzte Luft dieselbe höhere Temperatur und giebt gleichfalls ihren Wärmeüberschuss ab, der sich aus dem reduzierten Volum und der auf das Volum bezogenen Wärmekapazität leicht ermitteln lässt.

Die Temperatur δ ist niedriger, als die Siedetemperatur des Stoffes, wenn ein Gasstrom verwendet wird. Thomsen misst sie nicht direkt,

[1]) Th. U. II, 349 und IV, 15.

sondern berechnet sie aus dem Verhältnis zwischen Gas und Dampf, indem er aus dem Partialdruck des letzteren die diesem zugehörige Siedetemperatur ermittelt. Wo Messungen des Dampfdruckes nicht vorliegen, stützt er sich auf die annähernden Gesetze von Dalton und Dühring (I, 284).

Endlich führen die Gase, Kohlensäure und überschüssiger Sauerstoff, welche aus dem Calorimeter treten, Wasserdampf mit sich, dessen Verdampfungswärme dem Calorimeter entzogen wird. Da man das Volum der Gase kennt, event. leicht berechnen kann, so lässt sich mit Hilfe der Regnault'schen Tabellen über Dampfdruck und Dampfwärme auch diese Korrektion berechnen. Den genauen Ausdruck aller zugehörigen Formeln muss man bei Thomsen[1]) nachsehen.

Die grosse Zahl der erforderlichen Berichtigungen lässt die Methode als erheblichen Fehlern ausgesetzt erscheinen, da jene meist auf Grund von annähernden Annahmen berechnet werden. Indessen erweist sich dies Bedenken als unbegründet, da der numerische Wert derselben stets nur gering ist, und kaum jemals $^1/_2$ Prozent der Verbrennungswärme übersteigt.

4. **Die Verpuffungsmethode.** Zuerst von Andrews[2]) ist eine Art, die Verbrennungswärme zu bestimmen, angewendet worden, durch welche manche Übelstände der früheren Methoden vermieden werden. Sie besteht darin, dass man den zu verbrennenden Stoff mit einem Überschuss von Sauerstoff in ein widerstandsfähiges Gefäss bringt und daselbst entzündet. Die Verbrennung geht dann plötzlich vor sich und der Versuch kann in kürzester Frist abgeschlossen werden. Natürlich lässt sich das Verfahren in dieser Form nur auf Gase oder leicht flüchtige Stoffe anwenden.

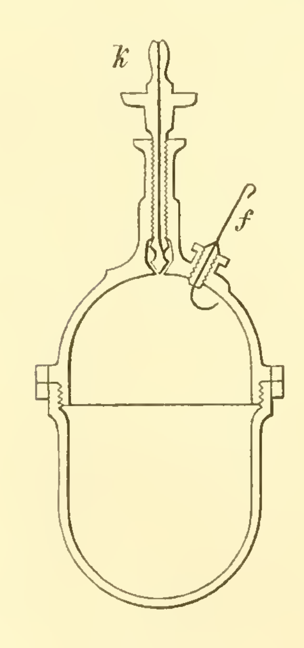


Fig. 15.

In neuerer Zeit ist die Methode von Berthelot[3]) weiter entwickelt worden. Als Gefäss dient ein Cylinder mit halbkugelförmigem Boden aus Stahlblech, innen mit Platin bekleidet, von 200 bis 250 cbcm Inhalt. Die beistehende Zeichnung (Fig. 15) zeigt den Apparat. K ist ein Schraubenhahn, der isolierte Drath f dient, um den elektrischen Funken zum Zweck der Entzündung zur Wand überschlagen zu lassen. Der Apparat wird mittelst der Queck-

[1]) Th. U. IV, 28 ff. [2]) Pogg. 75, 27. 1848 u. Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.
[3]) A. ch. ph. (5) 23, 160. 1881.

silberluftpumpe gefüllt und entleert; das letztere geschieht unter Einschaltung von Chlorcalcium- und Kaliröhren, um die Verbrennungsprodukte, Wasser und Kohlensäure, zu sammeln und zu wägen. Aus dem Gewicht der letzteren bestimmt Berthelot die Menge des verbrannten Gases.

Das Verfahren hat den Vorteil, dass die Verbrennung momentan erfolgt und die Temperaturänderung in wenigen Minuten beendigt ist. Es ist indessen auf verhältnismässig geringe Gasmengen beschränkt; die Temperaturänderungen des Calorimeters sind demgemäss gering und steigen höchstens auf 1°5 bis 2°. Die Ergebnisse sind insofern verschieden von den nach der älteren Methode gewonnenen, als der äussere Druck keinen Einfluss auf die Verbrennungswärme hat.

Berthelot und Vieille haben später[1]) die Methode auch auf feste Stoffe ausgedehnt. Sie bringen dieselben mit Sauerstoff unter vier bis fünffachem Atmosphärendruck in das Calorimeter; die Menge des Stoffes ist so bemessen, dass etwa die vierfache Menge des erforderlichen Sauerstoffs vorhanden ist; alsdann ist nach Berthelots Versuchen die Verbrennung vollständig.

5. **Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff.** Frankland[2]) hat zuerst versucht, solche Stoffe, die auch im Sauerstoff nicht regelmässig fortbrennen, mit Kaliumchlorat zu einer Art Feuerwerksatz zu mischen und im Calorimeter abzubrennen. Er hat nach dieser Methode eine Anzahl Bestimmungen gemacht, die indessen noch sehr unsicher sind. Später hat Stohmann[3]) die Methode ausgebildet und sie auf eine grosse Anzahl von Stoffen angewendet. Seine Zahlen stimmen vielfach mit anderweitig bestimmten überein, so dass die Methode gegenwärtig als gleichberechtigt neben den anderen genannt werden kann.

Bei der Berechnung derartiger Versuche sind folgende Korrektionen anzuwenden. Das Kaliumchlorat entwickelt bei der Abgabe jedes Atoms Sauerstoff 32·3 *K* (S. 156), welche in Abzug gebracht werden müssen. Das gebildete Chlorkalium löst sich zum grössten Teil in Wasser auf; nach der durch Titriren festgestellten Menge wird seine Lösungswärme in Rechnung gebracht. Endlich verbrennen viele Stoffe nicht gut, wenn sie allein mit Kaliumchlorat gemischt werden; solche erfordern den Zusatz eines geeigneten Stoffes, als welchen Stohmann Stearinsäure oder Naphtalin benutzt. Die technischen Einzelheiten in Bezug auf die Form und Grösse des Apparates sind am angeführten Orte nachzusehen.

---

[1]) C. r. 99, 1097. 1884.

[2]) Phil Mag. (4) 32, 182. 1866.

[3]) J. pr. Ch. (2) 19, 115. 1879.

6. **Rechnungsverfahren.** Die Benutzung der Verbrennungswärmen organischer Stoffe zur Berechnung ihrer Bildungs- und Reaktionswärmen ist nichts, als eine besondere Anwendung des allgemeinen Energieprinzipes und unterliegt denselben Gesetzen, wie die früher auseinandergesetzten allgemeinen Methoden. Insbesondere ergeben sich die Bildungswärmen als Unterschiede der Verbrennungswärmen der Elemente einerseits, und der Verbindung andererseits, und die Reaktionswärme als die Unterschiede der Verbrennungswärmen der Stoffe vor und nach der Reaktion. Es ist z. B. die Bildungswärme der Ameisensäure (als Gas) bei 18° gleich 959 *K*, denn ihre Verbrennungswärme ist 694 *K*, während die Bildungswärme ihrer Verbrennungsprodukte, H^2O und CO^2 1653 *K* beträgt. In Formeln haben wir

$$2\,H + O = H^2O + 683\,K$$
$$C + 2\,O = CO^2 + 970\,K$$
$$CO^2H^2 + O = CO^2 + H^2O + 694\,K$$

und nach Subtraktion der letzten Gleichung von der Summe der beiden ersten

$$C + 2\,H + 2\,O = CO^2H^2 + 959\,K.$$

Ameisensäure zerfällt in der Hitze in Wasserdampf und Kohlenoxyd. Wir haben wieder

$$CO^2H^2 + O = CO^2 + H^2O + 694\,K$$
$$CO + O = CO^2 + 680\,K$$

und durch Subtraktion

$$CO^2H^2 = CO + H^2O + 14\,K.$$

Für dampfförmiges Wasser reduziert sich die Zahl auf — 93 *K*.

Bei Rechnungen dieser Art ist auf die äussere Arbeit besondere Rücksicht zu nehmen, da sie hier in merklicher Weise die Ergebnisse beeinflusst. Verbrennt eine aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindung $C_m H_n O_p$ vollständig, so braucht sie dazu $2m + \frac{n}{2} - p$ Sauerstoffatome, oder $m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2}$ Molekeln O^2; das Volum der Stoffe im Anfangszustande beträgt, wenn φ das Molekularvolum von 2 g Wasserstoff ist, $\left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)\varphi$, das der gebildeten Kohlensäure ist $m\varphi$; das Wasser kommt, da es verflüssigt wird, nicht in Betracht. Die Volumänderung beträgt somit $m\varphi - \left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)\varphi = \left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)\varphi$ und ist eine Kontraktion, wenn der Ausdruck positiv ist,

eine Ausdehnung, wenn er negativ ist. Der Entstehung von einem Molekularvolum entspricht nun (S. 35) der Verbrauch der Wärmemenge $0 \cdot 02\,\mathrm{T}\,K$;[1]) wenn Kontraktion stattfindet, so erscheint die Wärmeentwicklung in Folge der äusseren Arbeit grösser, als sie bei konstantem Volum ist, und umgekehrt. Um also die beobachteten Wärmemengen Q′ vom Einfluss des Druckes zu befreien, hat man den Ausdruck $\left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)$ $0 \cdot 02\,\mathrm{T}\,K$ zu subtrahieren; die reduzierte Wärmemenge ist $\mathrm{Q} = \mathrm{R}' - \left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} - 1\right) 0 \cdot 02\,\mathrm{T}\,K$; also bei 18° $\mathrm{Q}' - \left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right) 5 \cdot 82\,K$.

Sind noch andere Elemente in der Verbindung vorhanden, so gelten etwas erweiterte Formeln. Schwefel, welcher in Schwefeldioxyd übergeht, verhält sich ganz wie Kohlenstoff, so dass m die Gesamtzahl der Kohlenstoff- und Schwefelatome bedeuten kann. Stickstoff, von dem x Atome vorhanden sein mögen, wird meist gasförmig, als N^2, ausgeschieden. Er verbraucht keinen Sauerstoff und liefert $\frac{x}{2}$ Volum Gas, die daher mit negativem Zeichen in die Klammer zu setzen sind. Chlor bildet meist mit vorhandenem Wasserstoff Chlorwasserstoff. Je nachdem derselbe sich im Calorimeter auflöst, oder nicht, ist die Rechnung verschieden zu führen, worauf hier jedoch nicht eingegangen werden soll.

Für theoretische Erörterungen erscheint es passend, die Verbrennungs- und Bildungswärme vom Einfluss der äusseren Arbeit zu befreien. Ich werde in der Folge, um die theoretischen Reaktionen bei konstantem Volum von den gewöhnlichen bei konstantem Druck zu unterscheiden, die jenen zugehörigen Zahlen in Klammern [] schliessen,[2]) und es wird allgemein gelten

$$\mathrm{Q} = [\mathrm{Q}] + 0 \cdot 02\,\mathrm{q}\,\mathrm{T}$$

wo Q die Wärmetönung bei konstantem Druck, [Q] die bei konstantem Volum, T die absolute Temperatur und q die Zahl Molekeln ist, die das Produkt mehr enthält, als die Ausgangsstoffe.

7. **Berücksichtigung des Aggregatzustandes.** Da die Überführung eines festen Stoffes in einen flüssigen oder jedes derselben in einen gasförmigen Wärme verbraucht, so ist man genötigt, falls die Aggregatzustände zu vergleichender Stoffe bei den calorimetrischen Operationen verschieden sind, entsprechende Berichtigungen anzuwenden. Insbeson-

---

[1]) $5 \cdot 458\ (1 + \frac{1}{273}\,\mathrm{t}) = 0 \cdot 0200\,\mathrm{T}$.

[2]) Das Eingeschlossensein der Formel soll an die Unveränderlichkeit des Volums erinnern.

dere ist die Reduktion auf den gasförmigen Zustand am geeignetsten für thermochemische Rechnungen allgemeiner Beschaffenheit. Wo solche Daten bekannt sind, habe ich sie bei dem betreffenden Stoffe angeführt, doch herrscht bisher noch ein sehr empfindlicher Mangel an solchen.

Als erste Annäherung kann man zur Aushülfe annehmen, dass bei den flüchtigen Flüssigkeiten die latente Dampfwärme bei der Siedetemperatur und bezogen auf das Molekulargewicht (also auf gleiche Dampfvolume) einen Wert hat, der sich innerhalb nicht allzuweiter Grenzen bewegt, und zwar in unseren Einheiten meist zwischen 70 und 90 *K*. Bei niedrigem Siedepunkte pflegt der Wert kleiner zu werden, bei höherem grösser. Wo Ausnahmen von dieser Regel auftreten, pflegen sie von Unregelmässigkeiten der Dampfdichte begleitet zu sein.

Zur Übersicht teile ich eine von Berthelot[1]) gegebene Zusammenstellung mit.

Brom	72	*K*	Cyanwasserstoff	57	*K*
Jod	60	,,	Chlorcyan	83	,,
Schwefel	46	,,	Amylen	52·5	,,
Quecksilber	155	,,	Benzol	72	,,
Wasser	96·5	,,	Terpentinöl	94	,,
Ammoniak	44	,,	Citronenöl	95	,,
Stickoxydul	40	,,	Jodmethyl	65	,,
Stickstoffhyperoxyd	43	,,	Chloroform	73	,,
Stickstoffpentoxyd	48	,,	Kohlenstofftetrachlorid	72	,,
Salpetersäure	72·5	,,	Chloräthyl	64·5	,,
Schweflige Säure	62	,,	Bromäthyl	75	,,
Zinnchlorid	76	,,	Jodäthyl	8	,,
Phosphorchlorür	69	,,	Aethylenbromid	82	,,
Arsenchlorür	84	,,	Amylenchlorhydrat	60	,,
Borchlorid	45	,,	Amylenbromhydrat	73	,,
Siliciumchlorid	63·5	,,	Amylenjodhydrat	94	,,
Kohlensäure (fest)	61	,,	Methylalkohol	84·5	,,
Schwefelkohlenstoff	64	,,	Buttersäure	101	,,
Aethylalkohol	98	,,	Valeriansäure	106	,,
Amylalkohol	107	,,	Methylformiat	70	,,
Aethal	141	,,	Methylacetat	79	,,
Aldehyd	60	,,	Methylbutyrat	89	,,
Aceton	75	,,	Aethylformiat	78	,,
Chloral	80	,,	Aethylacetat	109	,,
Chloralhydrat	219	,,	Aethyloxalat	106	,,
Ameisensäure	56	,,	Aether	67	,,
Essigsäure	72·5	,,	Aethylsilikat	70	,,
Essigsäureanhydrid	67	,,			

[1]) Méc. chim. I, 418.

Ausser der latenten Dampfwärme beim Siedepunkt ist behufs Beziehung auf den gas- oder dampfförmigen Zustand noch die Molekularwärme der Flüssigkeit in Betracht zu ziehen, für welche bereits (I, 591) das Zahlenmaterial mitgeteilt wurde. Will man aber die Reaktionen auf einen hypothetischen Dampfzustand bei der Versuchstemperatur beziehen, so ist von beiden Wärmemengen noch die mit dem Temperaturunterschied multiplizierte Molekularwärme des Dampfes in Abzug zu bringen. Auch diese Werte, die den Reaktionswärmen gegenüber meist nicht gross sind, lassen sich annähernd schätzen, indem man auf sie nach Analogie der verwandten Stoffe schliesst, für welche Messungen vorliegen.

Viel schwankender als die latenten Dampfwärmen sind die Schmelzwärmen, und es lässt sich nicht viel mehr über sie sagen, als dass sie meist ziemlich klein sind. Bei Metallen bewegen sie sich zwischen 1 und 25 K, bei organischen Verbindungen sind sie meist grösser, 20 bis 40 K für das Molekulargewicht. Allgemeine Regeln für die annähernde Berechnung sind nicht bekannt.

8. **Andere Reaktionen.** Ausser der Wärmewirkung bei vollständiger Verbrennung giebt es nur sehr wenig Vorgänge zwischen organischen Verbindungen, welche sich zu thermochemischen Messungen eignen. Vor allen Dingen ist hier die Salzbildung zu erwähnen. Dieselbe erfolgt bei organischen Säuren und Basen mit derselben Schnelligkeit und Schärfe, wie bei anorganischen. Sie ist gleichfalls dem Gesetz der Thermoneutralität unterworfen; Ausnahmen davon sind durchschnittlich viel seltener als bei diesen. An die Salzbildung aus eigentlichen Säuren schliessen sich die analogen Vorgänge bei der Wirkung der Basen auf Hydroxyl- und Imidverbindungen, wo freilich in den verdünnten Lösungen, wie sie bei thermochemischen Versuchen vorkommen, die Einwirkung meist nur eine teilweise, von der Wassermenge beeinflusste wird.

Einige andere Vorgänge, wie die Zersetzung der Säurechloride durch Wasser oder Alkalien, die Bildung der Sulfonsäuren u. dgl. sind gleichfalls untersucht worden. Die Messungen, die meist von Berthelot herrühren, stehen indess ziemlich vereinzelt da, so dass sich allgemeines nicht über sie sagen lässt.

9. **Einteilung des Kapitels.** Nach Erledigung der einleitenden Bemerkungen sollen in den nachfolgenden Paragraphen die vorhandenen Untersuchungen über organische Verbindungen nach denselben Prinzipien, welche bei den anorganischen befolgt wurden, zusammengestellt

werden. Für die Reihenfolge habe ich die von Beilstein[1]) in der zweiten Auflage seines Handbuches gegebene Anordnung mit geringfügigen Abänderungen benutzt. Auch hier haben die von Thomsen im vierten Bande seiner thermochemischen Untersuchungen niedergelegten Messungen als sicherste Grundlage für weitere Rechnungen gedient, und andere sind nur dort herangezogen worden, wo keine von Thomsen vorlagen.

§ 2. Kohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

1. **Methan.** Die Zusammenstellung der vorhandenen Messungen über die Verbrennungswärme des Methans befindet sich S. 121. Thomsen hat[2]) zwei Versuchsreihen ausgeführt; zu der älteren diente ein Gas, das aus Natriumacetat mit Natronkalk gewonnen war, zu der neueren wurde es aus Zinkmethyl mit Salzsäure dargestellt. Die Verbrennungswärme ergab sich zu 2119 und 2138 *K*. Thomsen zieht die erste Zahl vor und setzt

$$CH^4 + 2\,O^2 = CO^2 + 2H^2O + 2119\,K.$$

Daraus folgt die Bildungswärme

$$C + 2H^2 = CH^4 + 217\,K$$
$$C + 2H^2 = Ch^4 + [212]\,K.$$

Berthelot[3]) hat in der calorimetrischen Bombe die Verbrennungswärme 2124 *K* bei konstantem Volum, also 2135 bei konstantem Druck gefunden. Die Zahl ist fast identisch mit dem Ergebnis von Thomsens zweiter Reihe.

2. **Aethan.** Um einen etwaigen Unterschied zwischen dem Äthylwasserstoff und dem Dimethyl aufzufinden, hat Thomsen[4]) sowohl Zinkäthyl mit Salzsäure, wie auch Natriumacetat durch Elektrolyse zerlegt. Beide Gase wurden analysiert. Das erste gab als Verbrennungswärme 3709 *K*, das zweite 3701 *K*, beide sind also nicht verschieden. Berthelot[5]) erhielt durch Detonation [3874], resp. 3888 *K* für konstanten Druck. Die Zahlen schwanken bei Thomsen zwischen 3682 und 3735, bei Berthelot in 3 Versuchen zwischen 3846 und 3897 *K*. Der Unterschied ist auffällig gross; Berthelot hat deshalb seine Versuche wieder-

---

[1]) Für die freundliche Mitteilung einer Übersicht über den Plan des ganzen Werkes, von dem zur Zeit der Abfassung dieses Kapitels erst neun Lieferungen erschienen waren, bin ich dem Genannten zu grossem Dank verpflichtet.

[2]) Th. U. IV, 48. [3]) A. ch. ph. (5) 23, 178. 1881.

[4]) Th. U. IV, 50. [5]) l. c. 179.

holt und noch etwas grössere Werte, 3896 und 3899 *K*, erhalten. Benutzen wir Thomsens Zahlen, so ist

$$C^2 H^6 + 7\,O = 2\,CO^2 + 3\,H^2O + 3705\,K.$$

Die Bildungswärme wird 286, resp. [274] *K*. Nach Berthelot würde sie nur 80 *K* betragen.

3. **Propan.** Berthelot[1]) erhielt durch Explosion an zwei verschiedenen Präparaten 5560 und 5478, Mittel 5519 *K*; für konstanten Druck folgt 5535 *K*. Das Gas war durch Einwirkung von konzentriertem Jodwasserstoff auf Cyanäthyl und auf Isopropyljodid dargestellt worden.

Thomsen[2]) untersuchte ein aus Isopropyljodid mit Zink und Salzsäure gewonnenes Propan und fand 5292 *K*. Der Unterschied gegen Berthelot ist wiederum beträchtlich. Nach Thomsen wird die Bildungswärme 351 und [334] *K*.

4. **Butan.** Tertiäres Butyljodid wurde von Thomsen[3]) durch Zink und Wasser zerlegt; das in Alkohol aufgenommene Gas wurde durch Wasser ausgetrieben. Das Produkt enthielt auf 4 C nur 9·784 und 9·899 H, war also mit Butylen vermengt, worauf bei der Berechnung Rücksicht genommen wurde. Die Verbrennungswärme wird 6872 *K*, die Bildungswärme 425 und [401] *K*; sie bezieht sich, wie aus der Darstellungsweise hervorgeht, nicht auf normales Butan, $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^3$, sondern auf Trimethylmethan, $(CH^3)^3CH$.

5. **Pentan,** $(CH^3)^4C$. Thomsen erhielt den Stoff durch Einwirkung von Zinkmethyl auf tertiäres Butyljodid; er enthielt etwas zu wenig Wasserstoff, vermutlich in Folge eines Gehalts an Butylen. Die Verbrennungswärme ist unter Rücksicht darauf gleich 8471 *K*, woraus die Bildungswärme 479 resp. [450] *K* folgt.

6. **Hexan,** $(CH^3) \cdot {}^2CH \cdot CH(CH^3)^2$. Von Thomsen aus Isopropyljodid mit Natrium dargestelltes und bei 58° 3 siedendes Diisopropyl wurde teils mit Wasserstoff, teils mit Luft vergast und ergab 9995 und 9989, im Mittel 9992 *K*; die Bildungswärme ist demgemäss 611 und [576] *K*.

7. **Heptan,** C^7H^{16}. Ein von Beilstein aus Petroleum gewonnenes, also wahrscheinlich normales Heptan wurde von Luginin[4]) verbrannt und ergab 11375 *K* für den flüssigen Zustand. Für den gasförmigen würde der Wert auf etwa 11445 *K* steigen.

8. **Allgemeines über die Verbrennungswärme der gesättigten Kohlenwasserstoffe.** Stellen wir die von Thomsen gefundenen Daten zusammen, so haben wir

[1]) A. ch. ph. (5) 23, 182. 1881. [2]) Th. U. IV, 52.
[3]) ib. 53. [4]) C. r. 93, 274. 1881.

CH^4	2119 K	Unterschied
C^2H^6	3704 „	1 × 1585 K
C^3H^8	5292 „	2 × 1586 „
C^4H^{10}	6872 „	3 × 1588 „
C^5H^{12}	8471 „	4 × 1588 „
C^6H^{14}	9992 „	5 × 1575 „

Einer Zunahme um CH^2 entspricht ein regelmässiges Anwachsen der Verbrennungswärme um einen konstanten Wert, der zwischen 1575 und 1588 K liegt. Die Konstitution der Kohlenwasserstoffe, ob normal oder nicht, scheint keinen Einfluss darauf zu haben. Daraus ist nach Thomsen zu schliessen, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms gleichwertig sind.

Eine derartige Beziehung ist bereits früher von Berthelot auf Grundlage des von Favre und Silbermann gelieferten Materials vermutet worden. Indessen entsprechen die späteren eigenen Messungen dieses Autors der erwähnten Beziehung nicht. Da Thomsen dieselbe noch an zahlreichen anderen Stoffen nachgewiesen hat, so liegen vermutlich bei Berthelot Messungsfehler vor, wo die Rücksicht auf die Verschiedenheit der Aggregatzustände die Unterschiede nicht erklärt.

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

1. **Äthylen.** Wegen seiner leichten Zugänglichkeit ist das Äthylen sehr oft untersucht worden. Dulong[1]) fand für die Verbrennungswärme den Wert 3368 K, Grassi[2]) 2400 K, Favre und Silbermann[3]) 3320 K, Andrews[4]) 3344 K, Berthelot nach der Verbrennungsmethode[5]) 3345 K, nach der Explosionsmethode[6]) [3403] und 3414 K. Thomsen fand in zwei Reihen[7]) 3334 und 3333, Mittel 3334 K; die Bildungswärme wird für konstanten Druck — 27, für konstantes Volum — [33] K.

2. **Propylen.** Thomsen[8]) verbrannte ein aus Isopropyljodid mit alkoholischem Kali erhaltenes normales Propylen und erhielt im Mittel 4927 K. Ein zweites Präparat, aus Allylbromid mit Zink und verdünnter Salzsäure gewonnen, gab 4939 K; das Mittel aller Versuche ist 4927 K, woraus die Bildungswärmen 32 und [21] K folgen.

Ein aus Trimethylenbromid mit Natrium dargestelltes Trimethylen, welches $^1/_4$ bis $^1/_3$ Propan enthielt, gab nach Abzug der entsprechenden Verbrennungswärme 4985 K; später gelang es Thomsen, reines Trimethylen zu gewinnen, dessen Verbrennungswärme sich auf 5004 stellte;

---

[1]) C. r. 7, 871. 1838. [2]) Journ. de pharm. (3) 8, 170; u. L. A. 56, 186. 1845. [3]) A. ch. ph. (3) 34, 428. 1852. [4]) Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848. [5]) A. ch. ph. (5) 13, 14. 1878. [6]) A. ch. ph. (5) 23, 180. 1881. [7]) Th. U. II, 88, und ib. IV, 64. [8]) ib. 65.

im Mittel wird 4994 K angenommen. Die entsprechende Bildungswärme ist — 35 und — [46] K; sie ist also von der des normalen Propylens verschieden.

Berthelot[1]) gewann Trimethylen aus Propylenjodid mit Quecksilber und verpuffte es mit der calorimetrischen Bombe. Er erhielt 5059 K für konstantes Volum, also 5073 K für konstanten Druck.

3. **Isobutylen,** C^4H^8. Aus Isobutylalcohol und Schwefelsäure stellte Thomsen[2]) Isobutylen her, welches bei der Verbrennung 6506 K gab; die Bildungswärme ist 107 und [89] K.

4. **Amylen,** C^5H^{16}. Dieser Kohlenwasserstoff ist bereits von Favre und Silbermann[3]) verbrannt worden; sie erhielten 8044 K für den flüssigen Stoff. Thomsen fand für den Dampf bei 18° 8076 K, woraus sich die Bildungswärme 190 und [167] K ergiebt. Die Dampfwärme des Amylens ist von Berthelot[4]) zu 52·5 K beim Siedepunkt bestimmt worden; vernachlässigt man den Unterschied der Wärmekapizität des flüssigen und gasförmigen Stoffes, so würde Favre und Silbermanns Messung für gasförmiges Amylen 8096 K ausmachen.

5. **Diamylen,** $C^{10}H^{20}$. Die Umwandlung des Amylens in Diamylen, die sich unter dem Einflusse konzentrierter Schwefelsäure vollzieht, ist von Berthelot[5]) thermochemisch untersucht worden. Es ergab sich

$$2\,C^5H^{10} = C^{10}H^{20} + 118\,K.$$

Später[6]) mass derselbe die Dampfwärmen, um die Rechnung für gasförmige Substanz führen zu können. Die Molekularwärme zwischen 20° und 130° ergab sich zu 0·763 K, die Dampfwärme zu 69.1 K. Mit Hülfe der oben mitgeteilten Daten für Amylen ergiebt sich daraus

$$2\,C^5H^{10} = C^{10}H^{20} + 154\,K.$$

6. **Diallyl,** C^6H^{10}. Ein aus Allylbromid mit Natrium erhaltenes Produkt wurde mit Sauerstoff vergast und gab[7]) 9328 K als Verbrennungswärme. Die Bildungswärme wird — 93 und — [116] K. Berthelot fand für die Verbrennungswärme in der calorimetrischen Bombe 9023 für konstanten Druck, 9043 für konstantes Volum.

7. **Acetylen.** Thomsen hat 1872[8]) Acetylen, das durch unvollkommene Verbrennung von Äthylen, Überführung in die Kupferverbindung und Zersetzung derselben mit Salzsäure erhalten war, die Verbrennungswärme 3106 K gefunden.

[1]) A. ch. ph. (5) 23, 184. 1881.
[2]) l. c. 69.
[3]) A. ch. ph. (3) 34, 429. 1852.
[4]) A. ch. ph. (5) 9, 295. 1876.
[5]) A. ch. ph. (5) 9, 306. 1876.
[6]) ib. (5) 18, 385. 1879.
[7]) Thomsen, Th. U. IV, 71.
[8]) Pogg. 148. 368. 1872.

Berthelot hat zuerst[1]) Acetylen auf nassem Wege durch übermangansaures Kali oxydiert. Die Einzelheiten seiner Versuche giebt er nicht an, sondern nur die Verbrennungswärme 3210 *K*. Später[2]) hat er es in seiner gläsernen Verbrennungskammer mit Sauerstoff verbrannt und 3175 *K* erhalten. Endlich hat er es nach der Detonationsmethode untersucht[3]) und 3149 für konstantes Volum (3157 für konstanten Druck) erhalten.

Thomsen hat neuerdings[4]) die Verbrennungen des Acetylens, das aus Äthylenbromid und Natronkalk gewonnen war, wiederholt und 3095 *K* erhalten. Er benutzt das Mittel seiner älteren und neueren Versuche und setzt die Verbrennungswärmen gleich 3101 *K*, also die Bildungswärme — 478 *K* bei konstantem Druck wie konstantem Volum.

8. **Allylen,** C^3H^4. Berthelot[5]) hat durch Detonation die Verbrennungswärme des Allylens gleich 4654 *K* (4665 für konstanten Druck) gefunden. Thomsen[6]) erhielt 4676 in guter Übereinstimmung. Die Bildungswärme wird — 397 und — [405] *K*.

9. **Diprogargyl,** C^6H^6. Der Entdecker dieses Kohlenwasserstoffs, L. Henry, hat sowohl Berthelot wie Thomsen Proben desselben mitgeteilt. Der erste[7]) verpuffte den mit Sauerstoff gemengten Dampf und erhielt 8536 *K*. Indessen ist die Verbrennung unvollständig und die Zahl ist unter der Voraussetzung berechnet, dass die Nebenprodukte Kohlenstoff und Wasser sind.

Thomsen[8]) vergaste den Stoff durch Luft und erhielt in vier Versuchen 8829 *K*. Der Unterschied ist sehr gross.

Nach Thomsens Zahl wird die Bildungswärme — 960 und — [972] *K*.

10. **Allgemeines.** Stellt man wiederum die homologen Verbinbindungen mit ihren Verbrennungswärmen zusammen, so zeigen dieselben folgende Unterschiede

			Unterschied
Aethylen	C^2H^4	3334 *K*	
Propylen	C^3H^6	4927 „	1593 *K*
Jsobutylen	C^4H^8	6506 „	1579 „
Amylen	C^5H^{10}	8076 „	1570 „
Acetylen	C^2H^2	3101 *K*	1575 *K*
Allylen	C^3H^4	4676 „	

Die Unterschiede sind wiederum konstant, und sind gleich den an gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachteten.

---

[1]) A. ch. ph (5) 9, 165. 1876.
[2]) A. ch. ph. (5) 13, 14. 1878,
[3]) A. ch. ph. (5) 23, 180. 1881.
[4]) Th. U. VI, 73.
[5]) A. ch. ph. (5) 23, 184. 1881.
[6]) l. c. 74.
[7]) l. c. 194.
[8]) l. c. 76.

Vergleicht man ferner die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit solchen ungesättigten, die gleichviel Wasserstoff enthalten, so folgt

$$C^2H^4 - CH^4 = 1215\ K$$
$$C^3H^6 - C^2H^6 = 1222\ ,,$$
$$C^4H^8 - C^3H^8 = 1214\ ,,$$
$$C^5H^{10} - C^4H^{10} = 1204\ ,,$$

Gleichen Unterschieden der Zusammensetzung entsprechen gleiche Unterschiede der Verbrennungswärme.

Es liegt daher der Versuch nahe, die Verbrennungswärme zunächst der Kohlenwasserstoffe als Funktion der Verbrennungswärme ihrer Bestandteile, sowie ihrer Konstitution aufzufassen. Ein solcher ist von L. Hermann [1]) und Mendelejew [2]) gemacht worden, indessen mit unzureichendem Versuchsmaterial. Thomsen entwickelt seine Ergebnisse folgendermassen.

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ist 969·6 *K*, die des Kohlenoxyds 679·6 *K*. Wenn, wie oben gefunden wurde, die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs thermisch gleichwertig sind, so muss die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu Kohlensäure gleich der des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd sein, wenn zu letzterer noch die Wärmemenge gerechnet wird, welche zur Überführung der amorphen Kohle in isolierte gasförmige Kohlenstoffatome erforderlich ist und die letztere beträgt daher 389·6 *K* oder auf konstantes Volum reduziert 383·8 *K*. Mit anderen Worten: da das Kohlenoxyd den Kohlenstoff in Form isolierter Atome enthält, so muss, entsprechend der oben gemachten Voraussetzung, die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds gleich der halben Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms sein und die letztere muss $2 \times 679{\cdot}6 = 1359{\cdot}2\ K$ betragen. Von dieser Zahl müssen noch 5·8 *K* abgezogen werden, die von der Volumverminderung bei der Verbrennung des Kohlenoxyds herrühren. Bezeichnen wir das isolierte Kohlenstoffatom mit c, so ist

$$c + O^2 = CO^2 + 1353\ K.$$

11. **Die Bindungen des Kohlenstoffs.** Die Verbrennungswärme der Olefine C^nH^{2n} wurde aber um durchschnittlich 1218 *K* grösser gefunden, als die der gleichviel Wasserstoff enthaltenden Paraffine. Der Unterschied der Zusammensetzung ist der um ein Atom Kohlenstoff, welchem, wie oben ermittelt, die Verbrennungswärme 1353 *K* zukommt,

---

[1]) B. B. 1, 18. 1867.

[2]) Journ. russ. chem. Ges. 1882, 230.

wenn es isoliert ist. Dem Vorgang der Bindung des Kohlenstoffatoms entspricht also eine Wärmeentwicklung von 1353 — 1218 = 135 *K*. Die hier in Frage kommende Art der Bindung ist die sogenannte doppelte; bezeichnen wir sie mit v_2, so ist

$$v_2 = 135\,K.$$

Um die der einfachen Bindung entsprechende Wärmemenge v_1 zu erfahren, vergleichen wir die Bildungswärme des Methans und Aethans, beide bezogen auf isolierten Kohlenstoff. Um diese Grösse zu erhalten, hat man nur zu den oben auf konstantes Volum berechneten Bildungswärmen für jedes Kohlenstoffatom die zur Isolierung derselben erforderliche Wärmemenge, die oben für konstantes Volum gleich 383·8 *K* gefunden wurde, hinzuzufügen; man erhält alsdann

$$c + 2\,H^2 = CH^4 + 596\,K$$
$$2\,c + 3\,H^2 = C^2\,H^6 + 1045\,K.$$

Unter der Voraussetzung, dass alle Wasserstoffatome mit gleicher Energie gebunden sind, entfällt auf jedes, aus dem Methan berechnet, $\frac{1}{4} \cdot 596 = 149\,K$; für das Aethan kommen demgemäss $6 \times 149 = 894\,K$ auf die Bindung der Wasserstoffatome, und es bleiben daher 1042 — 894 = 148 *K* für die einfache Bindung v_1 zweier Kohlenstoffatome, $v_1 = 148\,K$.

Zu dem gleichen Wert gelangt man durch Benutzung des Unterschieds der Verbrennungswärme homologer Verbindungen, welcher im Mittel 1579 *K* für CH^2 beträgt. Derselbe setzt sich zusammen aus der Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms plus der von zwei Wasserstoffatomen minus der Bindungswärme der letzteren an Kohlenstoff und minus der einfachen Bindungswärme zweier Kohlenstoffatome. Es ergiebt sich 157 *K*. Thomsen hat aus einer grossen Anzahl anderweitiger Bestimmungen die Mittelwerte berechnet, und gelangt zu der als endgültig zu betrachtenden Zahl

$$v_1 = 142\,K.$$

Es ist beachtenswert, dass die Wärmetönungen der einfachen und der doppelten Bindung so gut wie gleich sind.

Eine interessante Bestätigung dieses Wertes ergiebt sich aus der oben mitgeteilten Messung Berthelots über die Polymerisierung des Amylens zu Diamylen, bei welcher unter Schliessung einer einfachen Bindung 154 *K* frei werden. Die Zahl, die auf den gasförmigen Zustand bezogen ist, kommt den oben gegebenen hinreichend nahe.

Was endlich die Wärmeentwicklung der dreifachen Bindung anlangt, so lässt sich dieselbe aus der auf freie Kohlenstoffatome reduzierten Bildungswärme des Acetylens, des Allylens und des Dipropargyls berechnen. Dieselbe ist

Acetylen	$H\,C \equiv CH$ 290 $K = 2\,r + v_3 = 300 + v_3$
Allylen	$CH^3 - C \equiv CH$ 746 $K = 4\,r + v_3 + v_1 = 742 + v_3$
Dipropargyl	$CH^3 - C \equiv C - C \equiv C - CH^3$ 1331 $K = 6\,r + 2\,v_3 + 3\,v_1 = 1326 + v_3$

Mit r ist hier die Bindungswärme eines Wasserstoffatoms, rund 150 K bezeichnet. Substituiert man die bekannten Grössen, so erhält man Zahlen, die so wenig von den reduzierten Bildungswärmen abweichen, dass sehr nahe $v_3 = 0$ gesetzt werden kann. Die dreifache Bindung erfolgt ohne merkliche Wärmetönung.

12. **Die Bindung des Wasserstoffs.** Nach der Molekulartheorie ist zur Bildung eines Kohlenwasserstoffs auch beim Wasserstoff eine vorgängige Trennung der Atome aus der Molekel erforderlich, für welche Wärme verbraucht wird. Der oben gefundene Wert von durchschnittlich 150 K für ein Atom oder 300 K für H^2 ist daher nur der Unterschied zwischen der eigentlichen Verbindungswärme isolierter Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, und der zur Trennung der Wasserstoffmolekel in die Atome erforderlichen Wärme. Letztere ist bisher unbekannt,[1]) und daher können die beiden Bestandteile des Bruttowertes nicht einzeln angegeben werden.

13. **Vergleich der Theorie mit der Erfahrung.** Nachstehend sind die Bildungswärmen der oben besprochenen Kohlenwasserstoffe, unter p bezogen auf gewöhnlichen Kohlenstoff, unter P auf isolierte Kohlenstoffatome, durch Hinzufügung von $m \times 383{\cdot}8$ K (vgl. S. 301) berechnet, angegeben, daneben unter P_1 die theoretisch berechnete Bildungswärme. Zur Rechnung ist $r = 150\,K$, $v_1 = v_2 = 142\,K$, $v_3 = 0$ gesestzt worden.

		P'_1 berechnet.	P Versuch.	p
CH^4	$4\,r$	600 K	596 K	212 K
C^2H^6	$6\,r + v_1$	1042 „	1042 „	274 „
C^3H^8	$8\,r + 2\,v_1$	1484 „	1485 „	334 „
C^4H^{10}	$10\,r + 3\,v_1$	1926 „	1937 „	401 „
C^5H^{12}	$12\,r + 4\,v_1$	2368 „	2369 „	450 „
C^6H^{14}	$14\,r + 5\,v_1$	2810 „	2879 „	576 „
C^2H^4	$4\,r + v_2$	742 „	735 „	— 33 „
C^3H^6	$6\,r + v_1 + v_2$	1184 „	1172 „	+ 21 „
C^4H^8	$8\,r + 2\,v_1 + v_2$	1626 „	1624 „	89 „

[1]) Der von E. Wiedemann (S. 49) gegebene Wert für die Gesamtwärme der Dissociation, von 18° ab gerechnet, lässt sich nicht benutzen.

		P'_1 berechnet.	P Versuch.	p
C^5H^{10}	$10r + 3v_1 + v_2$	2068 *K*	2086 *K*	167 *K*
C^6H^{10}	$10r + 3v_1 + 2v_2$	2210 „	2187 „	— 116 „
C^2H^2	$2r + v_3$	300 „	290 „	— 478 „
C^3H^4	$4r + v_1 + v_3$	742 „	746 „	— 405 „
C^6H^6	$6r + 3v_1 + 2v_3$	1326 „	1331 „	— 972 „

Wie man sieht, stimmen die gemessenen Werte mit den beobachteten recht befriedigend, mit Ausnahme von Hexan und Diallyl sogar vorzüglich. Bemerkenswert ist, dass sämtliche reduzierte Bildungswärmen positive Werte zeigen.

§ 3. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

1. **Methoden.** Die Bestimmung der Bildungswärme der Chlorverbindungen der Alkoholradikale ist eine schwierige Aufgabe, die erst vor kurzer Zeit befriedigend gelöst wurde. Dieselben verbrennen, wenn sie viel Wasserstoff enthalten, bei Gegenwart überschüssigen Sauerstoffs zu Kohlensäure und Wasser, während das Chlor zum grössten Teile in Chlorwasserstoff übergeht. Ein kleiner Teil desselben wird indessen in freiem Zustande entbunden. Genügt aber der Wasserstoff in der Verbindung nicht, um mit dem vorhandenen Chlor Chlorwasserstoff zu bilden, so lässt sich, wie Thomsen[1]) gezeigt hat, die Verbrennung in gleicher Weise realisieren, wenn man die Chlorverbindung durch einen Strom überschüssigen Wasserstoffs vergast. Auf diese Weise hat Thomsen sogar wasserstofffreie Verbindungen, wie Perchlormethan und Perchloräthan verbrennen können.

Die Versuche sind weit verwickelter auszuführen und zu berechnen, als die früher besprochenen. Thomsen beschickt den Innenraum der Verbrennungskammer mit etwas Wasser, von welchem ein grosser Teil des gebildeten Chlorwasserstoffs, sowie Spuren von Chlor gelöst werden; beide werden nach dem Versuch analytisch bestimmt. Die Gase, aus Kohlensäure, überschüssigem Sauerstoff, Chlor und etwas Chlorwasserstoff bestehend, werden durch Jodkalium (in Pulver und in Lösung) geleitet, wo sie Chlor und Chlorwasserstoff abgeben, die beide bestimmt werden; alsdann gehen sie durch Kalilauge, welche die Kohlensäure aufnimmt.

Bei jedem Versuch wird die verbrannte Gewichtsmenge des Stoffes mit den gefundenen Mengen von Chlor und Kohlenstoff verglichen, wodurch man sowohl eine Kontrolle für die Vollständigkeit der Verbrennung wie für die richtige Zusammensetzung der untersuchten Substanz hat.

[1]) Th. U. II, 339.

Bei der Berechnung der Verbrennungswärme muss auf die Anteile des Chlors, die als Chlorwasserstofflösung im Calorimeter bleiben, die als Chlorwasserstoffgas entweichen und die als freies Chlor ausgeschieden werden, Rücksicht genommen werden. Die Ausführung der Rechnungsoperationen ist verwickelt, bietet aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten, weshalb ich behufs genauer Kenntnisnahme derselben auf das Original [1]) verweise.

Die nachstehend mitgeteilten Verbrennungswärmen chlorhaltiger Verbindungen sind auf die Überführung des Kohlenstoffs in Kohlensäure, des Chlors in Chlorwasserstoff und des übrigen Wasserstoffs in flüssiges Wasser bezogen.

Berthelot und Ogier [2]) haben neuerdings gleichfalls Halogenverbindungen durch Verpuffung mit überschüssigem Sauerstoff in der calorimetrischen Bombe untersucht, indem sie nach der Verpuffung und Wärmemessung die gebildeten Gase nach den Methoden der gasometrischen Analyse bestimmten. Die Ergebnisse ihrer Messungen werden an passender Stelle mitgeteilt werden.

2. **Chlormethyl.** Thomsen fand [3]) in zwei Versuchsreihen die Verbrennungswärme gleich 1646 und 1649, Mittel 1648 *K*. Aus

$$CH^3 Cl + 3\,O = CO^2 + H^2 O + H Cl + 1648\,K$$

folgt die Bildungswärme

$$C + 3\,H + Cl = CH^3\,Cl + 226\,K.$$

Für konstantes Volum beträgt sie [220] *K*.

Berthelot und Ogier [4]) geben für die Verbrennungswärme unter konstantem Druck den kleineren Wert 1565 *K*, doch behalten wir, wie erwähnt, die Zahlen von Thomsen bei.

3. **Chloräthyl.** Thomsen stellte den Stoff aus Alkohol und Phosphorpentachlorid dar und befreite ihn durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure möglichst von Äther, von dem indessen noch 0·0080 Mol. beigemengt blieben; bei der Berechnung wurde darauf Rücksicht genommen. Die Verbrennungswärme ergab sich zu 3219 *K*, die Bildungswärme wird daher 307, resp. [296] *K*.

Berthelot und Ogier (l. c. 220) fanden nach der Explosionsmethode 3269 *K* für konstanten Druck.

Die Dampfwärme ist von Regnault zu 64·5 *K* bestimmt worden.

---

[1]) Th. U. II, 339 u. IV, 77, speziell 82.
[2]) A. ch. ph. (5) 23, 217. 1881.
[3]) Th. U. IV, 87.
[4]) A. ch. ph. (5) 23, 217. 1881.

4. **Chlorpropyl.** Thomsen hat (l. c. 92) die Verbrennungswärme des Propylchlorids zu 4802 *K* bestimmt, woraus die Bildungswärmen 378 und [360] *K* folgen.

5. **Chlorisobutyl.** Von demselben ist die Verbrennungswärme zu 6379 *K* gefunden worden; die Bildungswärme ergiebt sich zu 454 und [431] *K*.

6. **Chloramyl.** Die Verbrennungswärme dieses Stoffes ist nicht gemessen worden, doch lässt sich die Bildungswärme des aus Amylen und Chlorwasserstoff entstehenden sekundären Chlorids, des sogenannten Chlorwasserstoffamylens von Wurtz aus den Versuchen von Berthelot[1]) ableiten. Derselbe brachte in einem Hohlraum innerhalb des Calorimeters dünne Glaskugeln, mit sehr konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und mit Amylen gefüllt, zusammen, und zerbrach dieselben, nachdem die Temperatur sich ausgeglichen hatte. Die Einzelheiten der Versuche fehlen; als Endergebnis wird angegeben

$$C^5 H^{10} + HCl = C^5 H^{11} Cl + 148 K.$$

Um die Reduktion auf den Gaszustand durchzuführen, hat Berthelot später[2]) die erforderlichen Konstanten bestimmt. Die Molekularwärme der Verbindung ergab sich zu 0·426 *K* zwischen 10° und 86°, die Dampfwärme zu 60 *K*. Daraus folgt für die Reaktion zwischen den gasförmigen Verbindungen

$$C^5 H^{10} + HCl = C^5 H^{11} + 169 K.$$

Da die Bildungswärme des gasförmigen Amylens (S. 299) 190 *K* beträgt, so folgt für die des sekundären Amylchlorids 579 und [564] *K*.

8. **Allgemeines.** Die Verbrennungswärmen der homologen Chloride zeigen dieselben konstanten Unterschiede, wie die Kohlenwasserstoffe. Wir haben

		Diff.
Chlormethyl	1648 *K*	
		1571 *K*
Chloräthyl	3219 „	
		2 × 1577 „
Chlorpropyl	4802 „	
		3 × 1577 „
Chlorisobutyl	6379 „	

Die Unterschiede sind sehr konstant und haben den gleichen Wert wie die früher gefundenen.

Der Reihe schliesst sich indessen das sekundäre Amylchlorid nicht ganz an, dessen Bildungswärme 579 *K* beträgt, während sie nach der Analogie etwa 530 *K* betragen müsste. Es macht sich hier somit ein

[1]) A. ch. ph. (5) 9, 295. 1876.

[2]) A. ch. ph. (5) 17, 137. 1879.

Einfluss der Konstitution geltend, da ein Versuchsfehler von diesem Betrage nicht wahrscheinlich ist.

Die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor nach der allgemeinen Gleichung $R'H + 2\,Cl = R'Cl + HCl$ entwickelt Wärme, und zwar bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen in fast gleicher Menge, durchschnittlich 240 *K*, wie aus den Bildungswärmen leicht berechnet werden kann.

9. **Vinylchlorid.** Ein aus Aethylenchlorid und alkoholischem Kali gewonnenes Präparat gab Thomsen[1]) bei der Verbrennung 2862 *K*; es folgt daher die Bildungswärme — 19 und — [25] *K*.

10. **Monochlorpropylen.** Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aceton wurde Monochlorpropylen, $CH^3.CCl = CH^2$ neben Dichloraceton $CH^3CCl^2.CH^3$ erhalten, die durch Destillation getrennt wurden. Die Verbrennungswärme fand Thomsen (l. c. 97) gleich 4412, die Bildungswärme daher 84 und [73] *K*.

Das isomere Allylchlorid, $CH^2 = CH - CH^2Cl$ gab sehr naheliegende Zahlen, 4425 *K* für die Verbrennungs- und 71, resp. [59] *K* für die Bildungswärme.

Der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen der Homologen ist 1550 und 1573 *K*, hat also den gewöhnlichen Wert.

11. **Methylenchlorid.** Von Berthelot und Ogier[2]) wird die Verbrennungswärme des Methylenchlorids, nach der Explosionsmethode bestimmt, zu 1068 und [1073] *K* angegeben. Die Bildungswärme wird dementsprechend 342 und [337] *K*. Dieselben Autoren geben die Molekularwärme zwischen 15° und 40° zu 0·232 *K*, die Dampfwärme zu 64·0 *K* an.

12. **Aethylenchlorid.** Thomsen hat (l. c. 103) diesen Stoff verbrannt und 2720 *K* gefunden. Die Bildungswärme folgt daraus zu 343 und [331] *K*. Das isomere Aethylidenchlorid, $CH^3.CHCl^2$ giebt nach demselben die Verbrennungswärme 2721 *K* und die Bildungswärme 342 und [331] *K*. Die Zahlen fallen ganz mit denen für Aethylenchlorid zusammen.

Auch Berthelot und Ogier haben (l. c. 227) die Verbrennungswärme des Aethylidenchlorids bestimmt und gleich 2671 *K* für konstanten Druck gefunden. Desgleichen haben die Autoren die Molekularwärme zu 0·312 *K* zwischen 13° und 50°, die Dampfwärme zu 66·3 *K* beim Siedepunkt gefunden.

13. **Dichloraceton.** Der Stoff war neben Monochlorpropylen aus

[1]) Th. U. VI, 95.

[2]) A. ch. ph. (5) 23, 225. 1881.

Aceton und Phosphorpentachlorid erhalten worden; Thomsen fand für die Verbrennung 4295 *K*, so dass sich die Bildungswärme auf 421 und [403] *K* stellt.

Die Unterschiede der Verbrennungswärmen der Homologen sind 1652 und 1574 *K*. Die erste Zahl, welche mit Benutzung von Berthelot und Ogiers Bestimmung am Methylenchlorid erhalten ist, weicht von der Regel ab, die zweite, aus Thomsens Messungen abgeleitete stimmt dagegen gut; die ersteren Autoren haben wie gewöhnlich im Verhältnis zu Thomsen kleinere Werte gefunden.

14. **Chloroform.** Thomsen[1]) vergaste Chloroform aus Chloralhydrat mit Wasserstoff und erhielt die Verbrennungswärme (zusammen mit der des erforderlichen Wasserstoffs)

$$CH Cl^3 + H^2O + O = CO^2 + 3\, H\, Cl + 705\, K$$

woraus $$C + H + 3\, Cl = CH\, Cl^3 + 241\, K$$

folgt; für konstantes Volum beträgt die Bildungswärme [235] *K*.

Statt wie Thomsen den zur Bildung von Chlorwasserstoff nötigen Wasserstoff als verbrannt in die Gleichung einzuführen, kann man ihn anschaulicher als frei ansehen, es ist dann

$$CH Cl^3 + 2\, H + 2\, O = CO^2 + 3\, H\, Cl + 1389\, K.$$

An der Bildungswärme ändert sich natürlich nichts.

15. **Monochloräthylenchlorid.** Der Körper $CH^2Cl . CHCl^2$ gab bei der Verbrennung, für welche Vergasung durch Wasserstoff erforderlich war

$$CH^3\, Cl^3 + 4\, O = 2\, CO^2 + 3\, H\, Cl + 2259\, K.$$

Daraus folgt die Bildungswärme 340 und [328] *K*.

16. **Kohlenstofftetrachlorid.** Dieser wasserstofffreie Körper beansprucht, um nach Thomsens Methode verbrannt zu werden, eine grosse Menge Wasserstoff, wodurch die entsprechende Korrektion am Resultat einen erheblichen Wert erlangt. In vier Versuchen fand Thomsen[2]) die Bildungswärme 204·7, 219·1, 208·1 und 209·3; das Mittel ist

$$C + 4\, Cl = C\, Cl^4 + 210\, K.$$

Für konstantes Volum ist der Wert [205] *K*.

17. **Perchloräthylen.** Für diesen Stoff gilt das beim Perchlormethan bemerkte gleichfalls. Die Bildungswärme wurde von Thomsen gefunden (l. c. 356)

---

[1]) Th. U. IV, 108.

[2]) Th. U. II, 353.

$$2\,C + 4\,Cl = C^2\,Cl^4 - 12\,K$$

oder — [17] K für konstantes Volum.

18. **Allgemeines.** Versucht man, mit Hülfe der oben (S. 302) gefundenen Werte für die Bildungen von Kohlenstoffatomen unter sich und mit Wasserstoffatomen die Bindungswärme der Chloratome zu berechnen, so erhält man keine konstanten Werte, wohl aber, wenn man die ersten Zahlen entsprechend abändert.[1]) Thomsen kommt für die Chlorverbindungen zu den Konstanten $v = 140\,K$ und $r = 157\,K$, wo v der thermische Wert einer einfachen oder doppelten Kohlenstoffbindung ist und r die Verbindungswärme eines Wasserstoff- und Kohlenstoffatoms bedeutet. In der nachfolgenden Tabelle ist unter P die auf isolierte Kohlenstoffatome bezogene Bildungswärme (S. 301) verzeichnet, unter c der Rest, welcher nach Abzug der Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen $m\,r + n\,v$ für die Bindungen zwischen Kohlenstoff und Chlor verbleibt.

	P	m r + n v	cl
Chlormethyl	604 K	472 K	132 K
Chloräthyl	1063 „	926 „	137 „
Chlorpropyl	1512 „	1380 „	132 „
Chlorisobutyl	1966 „	1834 „	132 „
Monochloräthylen	743 „	611 „	132 „
Monochlorpropylen	1224 „	1065 „	159 „
Allylenchlorid	1211 „	1065 „	146 „
Aethylenchlorid	1099 „	768 „	330 „
Aethylidenchlorid	1098 „	768 „	330 „
Dichloraceton	1555 „	1222 „	332 „
Chloroform	619 „	157 „	462 „
Monochloräthylenchlorid	1096 „	611 „	485 „
Perchlormethan	588 „	— „	588 „
Perchloräthylen	750 „	140 „	611 „

Die fünf ersten Verbindungen, welche ein Atom Chlor enthalten, geben einen sehr annähernd konstanten Rest cl, welcher der Bindung eines Chloratoms an Kohlenstoff entspricht. Monochlorpropylen und Allylchlorid schliessen sich diesen Zahlen nicht an; sie enthalten beide eine doppelte Bindung des Kohlenstoffs.

Die Verbindungen mit zwei Atomen Chlor zeigen wieder sehr konstante Zahlen für die Bindung derselben, die unzweifelhaft grösser sind, als der doppelte Wert einer einfachen Bindung. Zieht man den Mittelwert 133 K der fünf ersten Verbindungen mit einem Atom Chlor ab, so bleibt 197 K für das zweite. Für das dritte Chloratom bleiben nach

[1]) Thomsen, Th. U. IV, 281.

Abzug von 331 K 131 und 154 K nach, und ebenso sind die Zahlen für das vierte Atom einigermassen schwankend.

Thomsen hat nicht unternommen, die Unterschiede unter ein Gesetz zu bringen, und hat die Aufklärung dieser verwickelten Beziehungen der Zukunft überlassen.

19. **Bromverbindungen.** Bei der Verbrennung bromhaltiger Stoffe werden nur 10 bis 25 Prozent des Broms als Bromwasserstoff ausgeschieden. Der übrige Anteil wird als freies Brom teils vom Wasser des Calorimeters zurückgehalten, teils durch den Gasstrom fortgeführt; beide werden analytisch bestimmt.

Die Rechnung wird so geführt, dass Kohlenstoff in Kohlensäure, Wasserstoff in Wasser übergeführt und Brom in freiem Zustande gasförmig ausgeschieden gedacht wird.

20. **Brommethyl.** Thomsen hat[1]) Brommethyl mit Sauerstoff gemischt und in einer Sauerstoffatmosphäre verbrennen lassen. In zwei Versuchen wurde der Mittelwert erhalten

$$CH^3 Br + 3^1/_2\, O = CO^2 + 1^1/_2\, \mathrm{H^2O} + Br + 1847\, K.$$

Daraus folgt

$$\mathrm{C} + 3\, H + Br = CH^3\, Br + 148\, K$$

und für konstantes Volum [142] K.

Auch Berthelot und Ogier[2]) haben Brommethyl nach der Explosionsmethode untersucht und die Verbrennungswärme gleich 1804 K, wie gewöhnlich kleiner als Thomsen gefunden.

21. **Bromäthyl.** Das wie gewöhnlich dargestellte Produkt enthält auch bei konstantem Siedepunkt etwas Äther, welchen Thomsen durch Schütteln mit Schwefelsäure fast völlig entfernen konnte. Nach Anbringung der entsprechenden Korrektion wurde gefunden

$$C^2 H^5 Br + 6^1/_2\, O = 2\, CO^2 + 2^1/_2\, \mathrm{H^2O} + Br + 3418\, K.$$

Die Bildungswärme ist demnach

$$2\,\mathrm{C} + 5\, H + Br = C^2 H^5 Br + 230\, K$$

und [218] K für konstantes Volum.

Berthelot und Ogier (l. c. 220) fanden die Verbrennungswärme des Bromäthyls gleich 3295 K.

Der erste hat[3]) die Dampfwärme zu 67·2 K gemessen.

---

[1]) Th. U. IV, 116.

[2]) A. ch. ph. (5) 23, 217. 1881.

[3]) A. ch. ph. (5) 17, 137. 1879.

22. **Brompropyl.** Thomsens Präparat siedete bei 70°9 und gab die Verbrennungswärme 4993 *K*, somit die Bildungswärme 309 und [291] *K*.

23. **Bromamyl.** Berthelot[1]) hat festgestellt, dass bei der Verbindung von Bromwasserstoff und Amylen zu secundärem Amylbromid 152 *K* frei werden (vgl. S. 306). Da die Molekularwärme der Verbindung zwischen 12° und 87° gleich 0·433 *K* und die Dampfwärme gleich 73 *K* gefunden wurde,[2]) so ergiebt sich

$$C^5H^{10} + HBr + C^5H^{11}Br + 132\,K$$

woraus

$$5\,\mathrm{C} + 11\,H + Br = C^5H^{11}Br + 406\,K.$$

24. **Allylbromid.** Die Verbrennungswärme ist von Thomsen (l. c. 121) gleich 4621 *K* gefunden worden; daraus folgt die Bildungswärme

$$3\,\mathrm{C} + 5\,H + Br = C^3H^5Br - 3\,K.$$

Bei konstantem Volum ist sie $-[15]\,K$.

25. **Aethylenbromid** ist von Berthelot[3]) im Calorimeter aus Aethylen und Brom erzeugt worden; dabei fand eine Wärmeentwicklung von 293 *K* statt:

$$C^2H^4 + 2\,\mathrm{Br} = \mathrm{C^2H^4Br^2} + 293\,K.$$

Später[4]) bestimmte derselbe die Molekularwärme zwischen 8° und 95° zu 0·343 *K* und die Dampfwärme beim Siedepunkt zu 82·3 *K*. Daraus folgt für den gasförmigen Zustand aller Stoffe die Verbindungswärme

$$C^2H^4 + 2\,Br = C^2H^4Br^2 + 272\,K.$$

Da die Bildungswärme des Aethylens $-27\,K$ beträgt, so folgt für die des Aethylenbromids

$$2\,\mathrm{C} + 4\,H + 2\,Br = C^2H^4Br^2 + 245\,K.$$

26. **Jodverbindungen.** Jodverbindungen verbrennen glatt zu Kohlensäure und Wasser, während das Jod sich als solches ausscheidet; Jodwasserstoff bildet sich auch nicht in Spuren.

Thomsen hat seine Resultate auf festes Jod berechnet. Will man sie des Vergleiches wegen auf gasförmiges Jod auswerten, so sind 54 *K* abzuziehen.

27. **Jodmethyl.** Thomsen erhielt bei der Verbrennung in seinem Apparat die Verbrennungswärme 2015 *K*; Berthelot und Ogier[5]) haben nach der Explosionsmethode nur 1877 *K* gefunden. Aus

---

[1]) A. ch. ph. (5) 9, 295. 1876.
[2]) ib. 17, 137. 1879.
[3]) A. ch. ph. (5) 9, 296. 1876.
[4]) ib. 17, 137. 1879.
[5]) A. ch. ph. (5) 23, 217. 1881.

$$CH^3J + 3^1/_2 O = CO^2 + 1^1/_2 H^2O + J + 2015\ K$$

folgt
$$C + 3\ H + J = CH^3J - 20\ K.$$

Für konstantes Volum kommt — [23] *K*. Bezogen auf gasförmiges Jod werden die Zahlen + 34 und + [28] *K*.

28. **Jodäthyl.** Thomsen verbrannte Jodäthyl wie gewöhnlich und erhielt als Verbrennungswärme 3592 *K*; die Bildungswärme ist daher 57 und [48] *K*. Berthelot und Ogier[1]) haben die Bildungswärme des Jodäthyls bestimmt, indem sie dasselbe durch Brom zersetzten. Es fand, bezogen auf festes Jod, eine Wärmeentwicklung von 98 *K* statt und um ebensoviel muss daher die Bildungswärme kleiner sein, als die des Bromäthyls. Da die letztere 230 *K* beträgt, so folgt mit Rücksicht auf die Dampfwärme des Broms, 72 *K*, die Bildungswärme des Jodäthyls gleich 60 *K*, in guter Übereinstimmung mit Thomsens Messung.

29. **Jodamyl.** Aus Amylen und Jodwasserstoff stellte Berthelot[2]) sekundäres Amyljodid dar. Die Wärmetönung ist für den flüssigen Zustand (Jodwasserstoff gasförmig) 176 *K*, für den gasförmigen, da die Molekularwärme 0·434 *K* zwischen 11° und 97°, und die Dampfwärme 94 *K* beim Siedepunkt beträgt, 106 *K*. Indessen ist diese Zahl zu klein, da, wie aus der Dampfdichte hervorgeht, das „Jodwasserstoff-Amylen" bereits beim Siedepunkte teilweise zersetzt ist. Die Bildungswärme ergiebt sich zu 236 *K* und ist vermutlich um etwa 30 bis 40 *K* zu klein.

Allgemeines. Beim Vergleich der Bildungswärmen entsprechender Chlor-, Brom- und Jodverbindungen findet man annähernd konstante Unterschiede, wie die nachstehende Tabelle ausweist

	-chlorid	Diff.	-bromid	Diff.	-jodid
Methyl-	220 *K*	78 *K*	142 *K*	192 *K*	28 *K*
Aethyl-	296 „	78 „	218 „	197 „	99 „
Propyl-	360 „	69 „	291 „	— „	— „
Allyl-	59 „	74 „	— 15 „	— „	— „

Die unter Diff. stehenden Unterschiede der Bildungswärmen der Bromide und Jodide gegen die Chloride erweisen sich als ziemlich konstant, eine Bemerkung, welche schon Berthelot gemacht hat. Die Unterschiede sind viel kleiner, als die zwischen den Bildungswärmen der entsprechenden Wasserstoffsäuren, so dass Brom und Jod gegen Chlor in den organischen Verbindungen relativ stärker gebunden sind, als in ihren Wasserstoffverbindungen.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 23, 220. 1881.
[2]) A. ch. ph. (5) 9, 295. 1876.
[3]) ib. 17, 137. 1879.

Aus dem Unterschiede von rund 75 K, welchen die Chlor- und Bromverbindungen zeigen, geht die Bindungswärme des Broms an Kohlenstoff zu 59 K hervor. Für Jod resultiert auf dieselbe Weise ein Wärmeverbrauch von $-59\ K$. Man erhält dieselben Resultate, wenn man von der reduzierten Bildungswärme die Werte von v und r wie bei den Chlorverbindungen abzieht (S. 309)

	P	m r + n v	b	j
Brommethyl	526 K	472 K	54 K	$-59\ K$
Bromäthyl	986 „	926 „	60 „	-59 „
Brompropyl	1443 „	1380 „	63 „	
Bromallyl	1136 „	1065 „	71 „	
Jodmethyl	412 „	471 „		
Jodäthyl	867 „	926 „		

Die Tabelle ist ganz wie die früheren geordnet; unter b steht die Bindungswärme eines Bromatoms an Kohlenstoff, unter j die entsprechende Zahl für Jod, beide gasförmig gedacht. Es soll daran erinnert werden, dass diese Zahlen noch den halben Wärmeverbrauch für die Spaltung der Halogenmolekeln in Einzelatome enthalten; für Jod ist der Wert $= \frac{1}{2}\, 285\ K$ (vgl. S. 68).

Die Substitution des Wasserstoffs durch Brom unter Bildung von Bromwasserstoff bringt, wie aus den Bildungswärmen berechnet werden kann, nur eine geringe Wärmeentwicklung hervor, 50 bis 80 K. Bei der Einwirkung des reinen Broms auf die Kohlenwasserstoffe erfolgt auch keine erhebliche Einwirkung, sofort aber, wenn ein „Überträger“, am besten Eisenchlorid hinzugefügt wird. Die Wärmetönung des gesamten Vorganges wird dadurch keine andere, ein neuer Beweis, dass diese für den Verlauf der chemischen Vorgänge keineswegs die massgebende Bedeutung hat, die ihr vielfach zugeschrieben wird.

Die Substitution von Wasserstoff durch Jod würde 180 bis 190 K absorbieren, sie erfolgt nicht ohne die Mitwirkung eines Hilfsstoffes, wie Jodsäure oder Quecksilberoxyd.

Die inverse Substitution, oder der Ersatz der Halogene durch Wasserstoff entwickelt eine beträchtliche Wärmemenge. Denkt man sich[1]) in einen Kohlenwasserstoff erst Chlor eingeführt, und dann wieder durch Wasserstoff herausgenommen, so ist die Summe beider Wärmewirkungen gleich der Bildungswärme von zwei Atomen Chlorwasserstoff; dasselbe gilt für die anderen Halogene. Nach dieser Methode berechnet

[1]) Thomsen, Th. U. IV, 372.

sich die Reaktionswärme für Chlorverbindungen zu 190 bis 200 *K*, für Bromverbindungen zu 160 bis 190 *K*, für Jodverbindungen zu 170 bis 180 *K*. Es sind annähernd gleiche Zahlen.

§ 4. Alkohole.

1. **Allgemeines.** Indem in den Kohlenwasserstoffen Hydroxyl für Wasserstoff eintritt, entstehen Alkohole. Sie enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnis, wie die Stammsubstanzen, und dazu ein oder mehrere Atome Sauerstoff, und stellen somit gewissermassen eine erste Stufe der Verbrennung dar. Dadurch wird ihre eigene Verbrennungswärme kleiner und ihre Bildungswärme grösser als die der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Das alkoholische Hydroxyl ist kein besonders aktives, denn es giebt nur wenig Reaktionen, die sich an demselben in kurzer Zeit und bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen. Demgemäss müssen die meisten Reaktionswärmen, die bei den Umwandlungen in dieser Körperklasse auftreten, auf dem Umwege der Verbrennungswärmen ermittelt werden. Letztere sind dagegen sehr leicht zu bestimmen, da die Alkohole sich meist gut und russfrei verbrennen lassen.

2. **Methylalkohol.** Die Molekularwärme des flüssigen Methylalkohols ist 0·210 (Reis), 0·216 (de Heen), die des Dampfes 0·146 *K*; die Dampfwärme beim Siedepunkt 84·4 *K* (Andrews), 84·5 *K* (Favre und Silbermann).

Die Verbrennungswärme ist zuerst von Grassi[1]) bestimmt worden; derselbe fand 1869 *K*; später haben Favre und Silbermann[2]) dieselbe gemessen; sie geben 1698 *K* an. Endlich hat Thomsen die Verbrennungswärme des dampfförmigen Stoffes gleich 1822 *K* gefunden.

Aus $CH^4O + 3O = CO^2 + 2H^2O + 1822\,K$

folgt $C + 4H + O = CH^4O + 515\,K.$

Bei konstantem Volum beträgt die Bildungswärme [506] *K*.

3. **Äthylalkohol.** Flüssiger Alkohol hat die Molekularwärme 0·303 (Reis), 0·299 (de Heen), gasförmiger 0·2085 (Regnault). Die Dampfwärme ist von Regnault ausführlich für verschiedene Drucke und Temperaturen gemessen worden: bei der Siedetemperatur beträgt sie in unseren Einheiten 98 *K*.

Für die Verbrennungswärme liegen Angaben von Dulong,[4]) Grassi,[5]) Favre und Silbermann,[6]) Andrews[7]) und Thomsen[8]) vor; dieselben be-

---

[1]) Journ. de pharm. 8. 170. 1845.
[2]) A. ch. ph. (3) 34, 434. 1852.
[3]) Th. U. IV, 157.
[4]) C. r. 7, 871. 1838.
[5]) J. pharm. (III) 8, 170. 1845.
[6]) A. ch. ph (3) 34, 434. 1852.
[7]) Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.
[8]) Th. U. IV, 159.

tragen in unseren Einheiten folgeweise 3208, 3018, 3309, 3154 und 3405 *K*. Die ersten vier Werte beziehen sich auf flüssigen, der letzte auf gasförmigen Alkohol. Thomsens Wert stimmt nach der Umrechnung auf den flüssigen Zustand bestens mit dem von Favre und Silbermann überein. Die Bildungswärme ergiebt sich

$$2\,\mathrm{C} + 6\,H + O = C^2\,H^6\,O + 585\,K$$

und für konstantes Volum [570] *K*.

Die Wärmeentwicklung bei der Vermischung von Alkohol mit Wasser ist mehrfach von Favre[1]) und insbesondere von Dupré und Page[2]) untersucht worden, ohne dass irgend welche bemerkenswerte Ergebnisse zu verzeichnen wären; die letztgenannten Autoren haben ausserdem eine Reihe anderer Eigenschaften der Gemische mit gleichem negativen Erfolge gemessen. Bussy und Buignet[3]) teilen Messungen der bald positiven, bald negativen Wärmewirkungen mit, die bei der Vermischung von Alkohol mit verschiedenartigen Flüssigkeiten, wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther erfolgen.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Alkohol wird das Wasserstoffatom des Hydroxyls ersetzt, und es entsteht das dem Natriumhydroxyd analoge Natriumalkoholat. Die Bildungswärme desselben, sowie der Alkoholverbindungen des Alkoholats ist von de Forcrand[4]) festgestellt worden, welcher fand

$$\mathrm{C^2\,H^5\,O\,Na} + \mathrm{Aq} = \mathrm{C^2\,H^5\,OH\,Aq} + \mathrm{NaOH\,Aq} + 135\,K$$
$$\mathrm{C^2\,H^5\,O\,Na \cdot 3\,C^2\,H^5\,OH} + \mathrm{Aq} = 3\,\mathrm{C^2\,H^5\,OH\,Aq} + \mathrm{NaOH\,Aq} + 105\,K$$
$$\mathrm{C^2\,H^5\,O\,Na \cdot 3\,C^2\,H^5\,OH} + \mathrm{Aq} = 4\,\mathrm{C^2\,H^5\,OH\,Aq} + \mathrm{NaOH\,Aq} + 123\,K.$$

Die Lösungswärme des Alkohols ist 25 *K*, und in verdünnten Lösungen übt Natron auf denselben keine thermische Einwirkung aus. Auf festes Natron und wasserfreien Alkohol bezogen, sind die Reaktionswärmen -11, $+44$ und $+51$ *K*. Die erste Zahl ist klein, so dass Wasser und Alkohol sich bei den entsprechenden Reaktionen ohne wesentliche thermische Änderung vertreten können.

Baryumalkoholat gab bei der Auflösung in Wasser 198 *K*, so dass der Bildung desselben aus Baryumoxyd und Alkohol eine Wärmeentwicklung von 172 *K* entspricht. Die Reaktion zwischen Alkohol und dem Hydroxyd würde -50 *K* brauchen.

4. **Propyl- und Isopropylalkohol.** Die Molekularwärme im flüs-

[1]) C. r. 51, 316. 1860. [2]) Pogg. Erg. 5. 221 aus Phil. Trans. 1869, 591.
[3]) C. r. 64, 330. 1867. [4]) A. ch. ph. (6) 3, 132. 1884.

sigen Zustande ist gleich 0·396 bis 0·405 *K* gefunden worden; für die übrigen thermischen Konstanten sind keine Angaben bekannt.

Die Verbrennungswärme des flüssigen Alkohols ist von Luginin[1]) gleich 4803 *K* gefunden worden; Thomsen[2]) giebt für gasförmigen 4986 *K*. Der Unterschied ist zu gross, um allein der Dampfwärme zugeschrieben werden zu können.

Beide Autoren haben auch den sekundären oder Isopropylalkohol verbrannt und 4783 resp. 4933 *K* gefunden. Die Verbrennungswärme erweist sich übereinstimmend als der des normalen Alkohols nahe kommend, jedoch etwas kleiner. Aus Thomsens Zahlen folgt die Bildungswärme des Propylalkohols gleich 657 und [637] *K*, des Isopropylalkohols gleich 710 und [690] *K*.

Berthelot[3]) hat die Lösungswärmen der beiden Alkohole in Wasser zu + 30·5 und 34·5 *K* bestimmt.

5. **Butylalkohole.** Die Molekularwärme im flüssigen Zustande beträgt 0·470 bis 0·509 *K*. Von Luginin und Thomsen (l. c.) ist der primäre Isobutylalkohol verbrannt worden; die Ergebnisse sind 6367 *K* (flüssige Substanz) und 6585 *K* (gasförmiger Alkohol); nach der letzten Zahl wird die Bildungswärme 712 und [685] *K*.

Für das tertiäre Trimethylcarbinol giebt Luginin[4]) 6328 *K*, bezogen auf den festen Zustand. Die gasförmige Verbindung entwickelt nach Thomsen[5]) 6413 *K*. Während also Luginin die Verbrennungswärme nur wenig abweichend von der des primären Alkohols findet, zeigt sich bei Thomsen ein Unterschied von 172 *K*. Nach den Zahlen des letzteren ergiebt sich die Bildungswärme des Trimethylcarbinols zu 833 und [857] *K*.

6. **Amlyalkohole.** Die Molekularwärme ist 0·555 bis 0·605 *K*, die Dampfwärme beim Siedepunkt 107 *K* (Favre und Silbermann); die Werte gelten für den Gährungsalkohol.

Gährungsamylalkohol ergab nach Favre und Silbermann[6]) die Verbrennungswärme 7888 *K*, nach Luginin[7]) 7939 *K* im flüssigen Zustande, im gasförmigen nach Thomsen (l. c. 163) 8201 *K*; aus letzterer Zahl folgt die Bildungswärme 749 und [717] *K*.

Das tertiäre Dimethyläthylcarbinol ist von Luginin und Thomsen (l. c.) verbrannt worden; der erstere erhielt 7885 *K* für feste, der letztere 8105 *K* für gasförmige Substanz. Die Zahlen von Luginin stimmen

[1]) A. ch. ph. (5) 21, 140. 1880.
[2]) Th. U. IV, 160.
[3]) A. ch. ph. (5) 9, 313. 1876.
[4]) A. ch. ph, (5) 25, 142. 1882.
[5]) Th. U. IV, 163.
[6]) A. ch. ph. (3) 34, 429. 1852.
[7]) ib. (5) 21, 140. 1880.

wiederum für beide Verbindungen, während Thomsen wie bei den Butylalkoholen die Verbrennungswärme der tertiären Verbindung kleiner, ihre Bildungswärme also grösser findet. Letztere ist 845 und [813] *K*.

Die Lösungswärme des Amylalkohols wird von Berthelot[1]) zu + 26 *K* angegeben. Favre[2]) hat die Wärmewirkungen bei der Vermischung mit Äthylalkohol gemessen.

7. **Höhere Alkohole.** Die Molekularwärme des Caprylalkohols, $C^8H^{18}O$, beträgt 0·768 bis 0·875 *K*. Seine Verbrennungswärme ist von Luginin[3]) zu 12621 *K* bestimmt worden.

Favre und Silbermann[4]) geben die Schmelzwärme des Cetylalkohols, $C^{16}H^{24}O$ zu 71 *K*, seine Verbrennungswärme zu 25880 *K* an. Stohmann[5]) ist neuerdings zu einem naheliegenden Wert, 25042 *K*, nach seiner Kaliumchloratmethode gelangt.

8. **Ungesättigte Alkohole. Allylalkohol** ist von Thomsen dreimal zu verschiedenen Zeiten untersucht worden;[6]) die Verbrennungen ergaben in den drei Reihen die Mittelwerte 4653, 4660, 4644 und 4642 *K*; das allgemeine Mittel ist 4648 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme

$$3\,C + 6\,H + O = C^3H^6O + 312\,K$$

und bei konstantem Volum [298] *K*, beide für dampfförmige Substanz gültig.

Luginin[7]) verbrannte flüssigen Allylalkohol und fand die Verbrennungswärme 4427 *K*. Der Unterschied von 221 *K* ist viel grösser, als die mutmassliche Dampfwärme.

Von Luginin sind ferner[8]) folgende ungesättigte Alkohole verbrannt worden

	Verbrennungswärme
Allyldimethylcarbinol, $C^6H^{12}O$	9140 *K*
Allyldipropylcarbinol, $C^{10}H^{20}O$	15449 „
Allylvinylcarbinol, $C^6H^{10}O$	7532 „
Diallylmethylcarbinol, $C^8H^{14}O$	12014 „

Endlich hat Thomsen (l. c. 168) Propargylalkohol, den er von L. Henry erhalten hatte, in zwei Versuchsreihen untersucht, indem er einerseits Wasserstoff, andererseits sauerstoffreiche Luft zur Vergasung benutzte. Die Verbrennungswärme wurde gleich 4314 und 4311 *K* gefunden; die Bildungswärme folgt daraus

---

1) C. r. 82, 247. 1876
2) C. r. 59, 783. 1864.
3) A. ch. ph. (5) 25, 140. 1822.
4) A. ch. ph. (3) 34, 435. 1852.
5) J. pr. Ch. (2) 31, 303. 1885.
6) Th. U. IV, 165.
7) C. r. 91, 297. 1880.
8) A. ch. ph. (5) 23, 384. 1881.

$$3\,C + 4\,H + O = C^3 H^4 O - 35\,K$$

und bei konstantem Volum — [44] *K*.

9. **Zwei- und dreiwertige Alkohole.** Äthylenglycol ist von Thomsen[1]) untersucht worden; die Verbrennungswärme ergab sich zu 2981 *K*, die Bildungswärme daher zu 1009 und [992] *K*. Denselben Stoff hat Luginin[2]) in flüssigem Zustande mit dem Resultat 2833 *K* verbrannt. Derselbe[3]) hat noch folgende Bestimmungen gemacht

	Verbrennung	Bildung
Propylenglycol $C^3 H^8 O^2$	4312 *K*	8966 *K*
Isopropylenglycol $C^3 H^8 O^2$	4362 „	3916 „
Pinacon $C^6 H^{14} O^2$	8977 „	7211 „
Glycerin $C^3 H^8 O^3$	3925 „	4353 „

Glycerin ist gleichfalls von Stohmann[4]) mit Kaliumchlorat verbrannt worden und hat 3972 *K* ergeben, woraus die Bildungswärme 4306 *K* folgt.

Die Schmelzwärme des Glycerins ist von Berthelot[5]) zu — 39·1 *K* bestimmt; die Molekularwärme fand sich

zwischen	14°	und	100°	gleich	0·544 *K*
„	16°	„	179°	„	0·594 „
„	20°	„	195°	„	0·611 „

10. **Mehrwertige Alkohole und Kohlehydrate.** Die hierher gehörigen Stoffe, welche für die Wärmeökonomie des Thierkörpers als Nahrungsmittel von Bedeutung sind, haben von Stohmann[6]) eine Untersuchung nach der Kaliumchloratmethode erfahren. Ich stelle die Verbrennungs- und Bildungswärmen zusammen

	Verbrennung	Bildung
Erythrit $C^4 H^{10} O^4$	4972 *K*	2324 *K*
Mannit $C^6 H^{14} O^6$	7169 „	3134 „
Dulcit $C^6 H^{14} O^4$	7113 „	3190 „
Dextrose $C^6 H^{12} O^6$	6646 „	3074 „
Lactose $C^6 H^{12} O^6$	6586 „	3134 „
Arabinose $C^6 H^{12} O^6$	6651 „	3069 „
Rohrzucker $C^{12} H^{22} O^{11}$	13222 „	5533 „
Milchzucker $C^{12} H^{22} O^{11}$	13259 „	5496 „
Milchzucker krystallisiert, $C^{12} H^{22} O^{11} \cdot H^2 O$	13187 „	5568 „
Melitose $C^{12} H^{22} O^{11} \cdot 3\, H^2 O$	13270 „	5485 „
Arabinsäure $C^{12} H^{22} O^{11}$	13694 „	5061 „
Cellulose $C^6 H^{10} O^5$	6717 „	2319 „
Stärke $C^6 H^{10} O^5$	6679 „	2357 „
Inulin $C^6 H^{10} O^5$	6593 „	2443 „

[1]) Th. U. IV, 172.
[2]) A. ch. ph. (5) 20, 561. 1880.
[3]) ib. 25, 143. 1882 u. C. r. 91, 297. 1880.
[4]) J. pr. Ch. (2) 31, 304. 1885.
[5]) A. ch. ph. (5) 18. 386. 1879.
[6]) J. pr. Ch. (2) 31, 285. 1885.

Für Cellulose hat Gottlieb[1]) 6731 *K* und Berthelot[2]) 6818 *K* gefunden. Letzterer hat ferner folgende Lösungswärmen gemessen

Mannit, $C^6 H^{14} O^6$	— 46·4 *K*
Dulcit, $C^6 H^{14} O^6$	— 59·4 „
Traubenzucker, $C^6 H^{12} O^6$	— 22·5 „
„ „ kryst. $C^6 H^{12} O^6 . H^2 O$	— 39·3 „
Milchzucker $C^6 H^{12} O^6$	— 18.3 „
Rohrzucker $C^{12} H^{22} O^{11}$	— 7·9 „

Das Vorhandensein mehrerer Hydroxyle in derselben Molekel steigert die Leichtigkeit, mit welcher deren Wasserstoff ersetzt wird. Denn während gewöhnlicher Alkohol und Natron in verdünnter wässeriger Lösung nicht auf einander wirken,[3]) lässt sich bei mehratomigen Alkoholen der Beginn einer Verbindung thermochemisch nachweisen. So giebt Glycerin mit Natron je nach der Verdünnung verschiedene Wärmeeffekte, die von 5 *K* bei Lösungen von 10 Proz. bis Null bei sehr verdünnten Lösungen wechseln, und die sich vom Verhältnis der beiden Komponenten in hohem Grade abhängig zeigen. Berthelot, welcher diese Messungen gemacht hat, zeigt ferner, dass der sechsatomige Alkohol Mannit noch deutlichere Wirkungen, bis 12 *K*, giebt.

11. **Schlussfolgerungen.**[4]) Im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten zeigt sich bei den Alkoholen viel häufiger ein Einfluss der Konstitution auf die Bildungswärme. Isomere Alkohole haben häufig verschiedene Verbrennungswärmen, welche bei den primären grösser als bei den sekundären und tertiären ausfällt, so dass die Bildung der primären Alkohole unter geringster Wärmeentwicklung stattfindet. Beim Vergleich hat man hierauf Acht zu geben.

Die wiederholt beobachtete konstante Differenz der Verbrennungswärmen homologer Verbindungen findet sich bei den Alkoholen wieder.

	Verbrennungswärme	Diff.
Methylalkohol	1822 *K*	1 × 1583 *K*
Aethylalkohol	3405 „	2 × 1582 „
Propylalkohol	4986 „	3 × 1588 „
Isobutylalkohol	6585 „	4 × 1595 „
Isoamylalkohol	8201 „	

Ferner wird beim Übergang eines Kohlenwasserstoffs in den zugehörigen Alkohol jedesmal eine annähernd gleiche Wärmemenge entwickelt. Dieselbe beträgt

[1]) J. pr. Ch. (2) 28, 418. 1883. [2]) C. r. 99, 1097. 1884.
[3]) A. ch. ph. (4) 29, 290. 1873. [4]) Thomsen, Th. U. IV, 288.

Methan: Methylalkohol	294 *K*
Aethan: Aethylalkohol	296 „
Propan: Isopropylalkohol	303 „
Trimethylmethan: Isobutylalkohol	284 „
Tetramethylmethan: Isoamylalkohol	268 „
Propylen: Allylalkohol	277 „

Es ist somit der Versuch gerechtfertigt, die Konstanten für die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe, $r = 150$ und $v_1 = v_2 = 142$ *K* (vgl. S. 302) auch auf die Alkohole anzuwenden. Berechnet man wie früher die auf einzelne Kohlenstoffatome reduzierte Bildungswärme P und zieht die Bindungswärmen m r und n v ab, so bleibt die Wärme h, welche der Bildung des Hydroxyls und seiner Bindung an Kohlenstoff entspricht

	P	m r + n v	h
1. Methylalkohol	890 *K*	450 *K*	440 *K*
2. Aethylalkohol	1338 „	892 „	446 „
3. Propylalkohol	1788 „	1334 „	454 „
4. Isobutylalkokol	2221 „	1776 „	445 „
5. Isoamylalkohol	2636 „	2218 „	418 „
6. Allylalkohol	1449 „	1034 „	415 „
7. Isopropylalkohol	1841 „	1334 „	507 „
8. Dimethyläthylcarbinol	2732 „	2218 „	514 „
9. Propargylalkohol	1108 „	592 „	516 „
10. Aethylenglycol	1759 „	742 „	2 × 509 „
11. Trimethylcarbinol	2392 „	1776 „	616 „

Die ersten sechs Alkohole, welche sämtlich primär sind, geben für h einen annähernd konstanten Wert, im Mittel 436 *K*. Die vier folgenden, unter denen ein sekundärer, ein tertiärer, ein primärer und ein zweiwertiger, bisekundärer Alkohol sich befindet, geben wiederum naheliegende Werte, um 511 *K*, während beim tertiären Trimethylcarbinol der Wert auf 616 *K* steigt. Es scheint am wahrscheinlichsten, in der letzten Bestimmung einen Fehler anzunehmen, welcher den abweichenden Wert verschuldet hat; alsdann würde bei sekundären und tertiären Alkoholen h den Wert 511 *K* haben.

Thomsen macht schliesslich auf eine auffällige Beziehung der um je H^2 unterschiedenen Alkohole mit drei Atomen Kohlenstoff aufmerksam. Die Bildungswärme ist für

		Diff.
Propylalkohol	637 *K*	
		339 *K*
Allylalkohol	298 „	
		342 „
Propargylalkohol	— 44 „	

Die Unterschiede sind also nahezu gleich gross.

Erwähnenswerte Bemerkungen knüpfen sich an die Bildungswärmen

der Kohlehydrate. Dextrose geht unter dem Einfluss der Hefe in Alkohol und Kohlensäure über. Wir haben unter Benutzung der Bildungswärmen

$$C^6 H^{12} O^6 = 2 C^2 H^6 O + 2 CO^2 + 37 K.$$

Indessen ist von der Zahl die Lösungswärme der Dextrose abzuziehen, und die Lösungswärmen von Alkohol und Kohlensäure sind hinzuzufügen, um die den Verhältnissen, unter welchen die Gährung verläuft, entsprechende Wärmetönung zu haben; sie ergiebt sich zu 228 *K*, wovon auf die Lösungswärme der Kohlensäure etwa die Hälfte, nämlich 118 *K*, kommen. Also auch ohne die letztere ist der Vorgang immerhin von namhafter Wärmeentwicklung begleitet.

Die hydrolytischen Spaltungen des Rohrzuckers, Milchzuckers und der Stärke in Kohlehydrate der Dextrosegruppe bringt jedenfalls nur höchst geringfügige Wärmetönungen hervor, deren Zeichen und Betrag sich aus dem vorliegenden Material nicht mit Sicherheit entnehmen lässt.

§ 5. Säuren.

1. **Allgemeines.** Die auf die Salzbildung in wässeriger Lösung sich beziehenden Verhältnisse einiger organischer Säuren sind bereits im vierten Kapitel besprochen worden; dieselben schlossen sich den anorganischen in jeder Beziehung an und wiesen keine Besonderheiten auf. An dieser Stelle soll die individuelle thermochemische Charakteristik der organischen Säuren in Bezug auf ihre Bildungswärme, sowie die ihrer wichtigsten Salze gegeben werden.

Allgemein lässt sich in Bezug auf die Bildungswärmen der Säuren sagen, dass diese, entsprechend dem grösseren Sauerstoffgehalt, grösser als die der Alkohole und Aldehyde sind, wie denn allgemein die Bindung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen erhebliche Wärmemengen entwickelt.

2. **Ameisensäure.** Durch direkte Verbrennung im Calorimeter haben Favre und Silbermann[1]) die Verbrennungswärme der Ameisensäure zu 960 *K* bestimmt. Indessen heben sie hervor, dass der fragliche Versuch nicht gut gelungen ist. Thomsen gab[2]) ohne Einzelheiten eine ganz abweichende Zahl, 602 *K*, die er durch Oxydation mittelst übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung erhalten hatte. Berthelot[3]) stellte deshalb eine neue Untersuchung an.

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure zerlegte er

[1]) A. ch. ph. (3) 34, 438. 1853.
[2]) B. B. 9, 957, 1872.
[3]) A. ch. ph. (5) 5. 1875.

Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser innerhalb des Calorimeters und vermischte dann das Reaktionsprodukt mit dem Calorimeterwasser. Indem er von der hierbei gemessenen Wärme die abzog, welche die benutzte Schwefelsäure mit dem Wasser gegeben hätte, erhielt er die Wärmetönung für den Zerfall

$$CH^2O^2 = CO + H^2O + 14\,K.$$

Die Verbrennungswärme der Ameisensäure muss daher gleich der des Kohlenoxyds plus 14 *K* sein; letztere aber beträgt 680 *K*. Die hieraus resultierende Verbrennungswärme 694 *K* steht der Zahl von Thomsen viel näher, als der der älteren Autoren.

Die Bildungswärme der Ameisensäure wird hiernach 960 *K*.

Berthelot hat (l. c. 310) seine Zahl durch eine Oxydation mittelst Kaliumpermanganat kontrolliert. Die Einzelheiten sind nicht angegeben, sondern nur das Endergebnis, dass die Verbrennungswärme mit freiem Sauerstoff 699 *K* beträgt, in guter Übereinstimmung mit der ersten Zahl. Es ist zu erwähnen, dass die Oxydation selbst in alkalischer Lösung ausgeführt, dass aber das entstandene Superoxyd im Calorimeter mit Oxalsäure reduziert wurde.

Zwischen diesen Zahlen und der älteren von Thomsen liegt der endgültige Wert, welchen Thomsen durch Verbrennung der Ameisensäure in seinem gewöhnlichen Apparat erhielt.[1]) In zwei Versuchsreihen wurde die Verbrennungswärme zu 638 und 642 *K* (für flüssige Säure berechnet) gefunden; das leichte Erlöschen der Flamme konnte durch Einfügung einer dünnen Platinspirale in den Brenner aufgehoben werden. Für gasförmige Säure bei 18° beträgt die Verbrennungswärme

$$CH^2O^2 + O = CO^2 + H^2O + 694\,K$$

und daher die Bildungswärme 959 und [954] *K*.

Die Molekularwärme der Ameisensäure ist 0·242 *K*, die Dampfwärme ist von Ogier[2]) gleich 48 *K* gefunden.

Ferner bestimmte Berthelot[3]) folgende thermischen Daten. Krystallisierte Säure löst sich in Wasser mit —23 *K*, flüssige in überkaltetem Zustande mit +0·8 *K*; die Schmelzwärme beträgt daher —24 *K*. Pettersson[4]) fand sie bei —7°5 gleich 26·39 *K*.

Die Neutralisationswärme mit Natron ist schon früher mitgeteilt worden; von Berthelot wurden (l. c.) nachfolgende Neutralisations- und Lösungswärmen der Salze gemessen

---

[1]) Th. U. IV, 178. [2]) C. r. 92, 672.
[3]) J. pr. Ch. 24, 296. 1881. [4]) A. ch. ph. (5) 4, 80. 1875 u. ib. 6, 325. 1875.

	Neutralisation	Lösung	
Ammoniak	119 K	— 29 K	
Kali	130 „	— 9 „	
Natron	134 „	— 5 „	
Kalk	264 „	+ 7 „	
Strontian	262 „	+ 6 „	mit $2\,H^2O$ — 55 K
Baryt	260 „	— 24 „	
Manganoxydul	214 „	+ 43 „	mit $2\,H^2O$ — 29 „
Zinkoxyd	182 „	+ 40 „	mit H^2O — 24 „
Kupferoxyd	132 „	+ 5 „	mit $4\,H^2O$ — 78 „
Bleioxyd	132 „	— 69 „	

Ameisensäure zerfällt leicht in Kohlenoxyd und Wasser; aus den Bildungswärmen berechnet sich

$$CH^2O^2 = CO + H^2O + 15\,K$$

also eine sehr geringe Wärmeentwicklung. Umgekehrt wird Kohlenoxyd leicht von Natron unter Bildung von ameisensaurem Salz in gelinder Hitze aufgenommen. Für die Reaktion ergiebt sich

$$\mathrm{NaOH} + CO = \mathrm{HCO^2Na} + 268\,K$$

also eine starke positive Wärmetönung.

3. **Essigsäure.** Die Molekularwärme der Essigsäure beträgt nach Reis 0·316, nach Berthelot 0·313 K. Die Dampfwärme beim Siedepunkt fand der letztere[1]) gleich 51 K. Die Schmelzwärme ist von Pettersson[2]) sehr genau, zu 26.4 K, bestimmt worden. Berthelot[3]) fand die Lösungswärme der krystallisierten Säure gleich — 21·3 K, die der flüssigen + 4 K, so dass für die Schmelzwärme — 25 K folgt.

Den eigentümlichen Verhältnissen, welche die Dampfdichte der Essigsäure bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes zeigt (vgl. I, 148) gehen entsprechende Erscheinungen in Bezug auf die spezifische Wärme des Dampfes parallel. Berthelot und Ogier[4]) untersuchten dieselbe und fanden die Molekularwärme

zwischen	118°	und	140°	gleich	0·901 K
„	140°	„	180°	„	0·762 „
„	180°	„	220°	„	0·570 „
„	220°	„	260°	„	0·382 „
„	260°	„	300°	„	0·285 „

Die Summe der Atomwärmen der Elemente ist etwa 0·272 K, somit wird in der Nähe von 300°, wo die Dichte normal wird, auch die normale Molekularwärme erreicht. Die ungewöhnlich hohen Zahlen bei

[1]) A. ch. ph. (5) 12, 534. 1877.
[2]) J. pr. Ch. (2) 24, 298. 1881.
[3]) A. ch. ph. (5) 4, 94. 1875.
[4]) A. ch. ph. (5) 30, 400. 1882.

niederen Temperaturen korrespondieren mit der sehr starken Ausdehnung, welche Dampf erfährt; es sind Verhältnisse, welche sich ganz den früher besprochenen des Stickstoffhyperoxyds (S. 97) anschliessen.

Die Verdampfungswärme der Essigsäure ist beim Siedepunkt von den Autoren gleich 51 *K* gefunden worden. Die Überschüsse der Molekularwärmen des Dampfes bis zum normalen Zustande bei 300° betragen 48 *K*. Die Summe, 99 *K*, kommt der molekularen Dampfwärme des Wassers und Alkohols, 96·5 und 98 *K*, sehr nahe. Ein Teil der Arbeit, welche zur Umwandlung von Flüssigkeit in Gas erforderlich ist, zieht sich bei der Essigsäure somit über einen weiten Zwischenraum, in welchem der Dampf anormale Eigenschaften hat, während sich bei den meisten anderen Flüssigkeiten die gesamte Arbeit in ein kleines Intervall in nächster Nähe der Siedetemperatur zusammendrängt.

Die Verbrennung der Essigsäure ist von Favre und Silbermann[1]) ausgeführt worden und hat 2103 *K* ergeben. Thomsen[2]) verbrannte dampfförmige Säure und fand, reduziert auf 18°, 2254 *K*, woraus die Bildungswärmen für den Gaszustand zu 1053 und [1041] *K* folgen. Indessen ist dieser Wert wegen der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Dampfes mit den anderen nicht ohne weiteres vergleichbar. Für den flüssigen Zustand steigt die Bildungswärme auf etwa 1150 *K*.

Wie für die Ameisensäure hat Berthelot[3]) auch für die Essigsäure eine Reihe von Neutralisationswärmen und Lösungswärmen der Salze gemessen, die ich hier folgen lasse

	Neutralisation	Lösung			
Ammoniak	119 *K*	+ 3 *K*			
Kali	133 „	32 „			
Natron	133 „	38 „	mit	6 H^2O	— 46 *K*
Kalk	268 „	75 „	„	1 „	+ 54 „
Strontian	266 „	56 „	„	½ „	+ 53 „
Baryt	268 „	52 „	„	3 „	— 8 „
Mangan	226 „	122 „	„	4 „	+ 16 „
Zink	178 „	98 „	„	1 „	+ 70 „
Kupfer	124 „	24 „	„	1 „	+ 8 „
Blei	130 „	14 „	„	3 „	— 55 „
Silber	94 „ (ungef.)	— 86 „			

Aus diesen Daten liessen sich die Bildungswärmen der festen Salze berechnen; ich verzichte auf die Ausführung, da sich kein besonderes Interesse daran knüpft.

[1]) A. ch. ph. (3) 34, 428. 1852.

[2]) Th. U. IV, 181.

[3]) A. ch. ph. (5) 4, 94. 1875 und ib. 6, 327. 1875.

4. **Propionsäure.** Mit diesem Stoff sind von Thomsen Versuche angestellt worden; die Verbrennungswärme ergab sich für gasförmige Säure zu 3865 *K*, woraus die Bildungswärme 1095 und [1077] *K* folgt.

Luginin[1]) erhielt bei der Verbrennung flüssiger Säure 3669 *K*.

Die Neutralisationswärme ist von Thomsen sehr nahe gleich der der Essigsäure, zu 135 *K*, bestimmt worden. Einige hierhergehörige Bestimmungen von Berthelot finden sich weiter unten im Zusammenhange mit den höheren Fettsäuren mitgeteilt, ebenso die Bestimmung der Verbrennungswärme des Silbersalzes von Stohmann.

5. **Höhere Fettsäuren.** Luginin hat[2]) bei der Verbrennung der Capronsäure 8302 *K* erhalten, woraus die Bildungswärme im flüssigen Zustande sich zu 1618 *K* ergiebt.

Eine ganze Reihe von Fettsäuren ist von Stohmann teils als solche, teils als Silbersalz mit Kaliumchlorat verbrannt worden. Direkter Verbrennung wurden unterworfen[3])

Caprinsäure $C^{10}H^{20}O^2$	14556 *K*
Laurinsäure $C^{12}H^{24}O^2$	17476 „
Myristinsäure $C^{14}H^{28}O^2$	20529 „
Palmitinsäure $C^{16}H^{32}O^2$	23619 „
Stearinsäure $C^{18}H^{36}O^2$	26778 „

Die Versuche mit Myristinsäure wurden später[4]) gemeinsam mit P. Rodatz wiederholt und gaben 20538 *K*, also fast genau den früheren Wert.

Um ferner die flüchtigen Fettsäuren mit 4 bis 9 C untersuchen zu können, für welche sich die Kaliumchloratmethode nicht eignet, stellte Stohmann fest, dass die Silbersalze der Säuren bei der Verbrennung einen konstanten Unterschied von — 189 *K* gegen die freien Säuren zeigen, wie aus den nachfolgenden Messungen hervorgeht

	Verbrennungswärme		
	der Säure	des Silbersalzes	Diff.
Laurinsäure	17476 *K*	17287 *K*	189 *K*
Myristinsäure	20538 „	20348 „	198 „
Benzoesäure	7663 „	7468 „	195 „
Salicylsäure	7123 „	6943 „	180 „

Da die niederen Glieder flüssig, die höheren fest sind, so hat Stohmann noch einige Schmelzwärmen bestimmt. Laurinsäure gab für 1 g 44 cal., Myristinsäure 47 cal. Aus den oben erwähnten Messungen folgt

[1]) C. r. 101, 1062. 1885.
[2]) A. ch. ph. (5) 25, 140. 1882.
[3]) J. pr. Ch. 31, 297. 1885.
[4]) ib. 32, 93. 1885.

die Schmelzwärme von 1 g Essigsäure zu 44 cal., von 1 g Ameisensäure zu 58 cal. Stohmann nimmt daher 48 cal. als mittlere Schmelzwärme für 1 g der Fettsäuren, also m·0·48 K in unseren Einheiten an, wo m das Molekulargewicht der Säure ist.

Folgende Silbersalze wurden verbrannt

			Diff.
Essigsaures Silberoxyd	$C^2H^3AgO^2$	1915 K	
Propionsaures „	$C^3H^5AgO^2$	3455 „	1540 K
Buttersaures „	$C^4H^7AgO^2$	4996 „	2 × 1541 „
Valeriansaures „	$C^5H^9AgO^2$	6529 „	3 × 1505 „
Capronsaures „	$C^6H^{11}AgO^2$	8068 „	4 × 1538 „
Caprylsaures „	$C^8H^{15}AgO^2$	11142 „	6 × 1538 „
Caprinsaures „	$C^{10}H^{19}AgO^2$	14223 „	8 × 1536 „
Laurinsaures „	$C^{12}H^{23}AgO^2$	17287 „	10 × 1537 „
Myristinsaures „	$C^{14}H^{27}AgO^2$	20348 „	12 × 1536 „

Die Unterschiede für je CH^2 haben den regelmässigen Wert der homologen Reihen.

Addiert man zu den hier erhaltenen Zahlen den Mittelwert 189 K, um welchen die Verbrennungswärme der freien Säuren die der Silbersalze übertrifft, so erhält man

	berechnet	gefunden	
Essigsäure	2095 K	2103 K	(Flüss.)
Propionsäure	3644 „	3669 „	(Flüss.)
Buttersäure	5185 „	5178 „[1]	(Flüss.)
Valeriansäure	6718 „	— „	
Capronsäure	8257 „	8302 „	(Flüss.)
Caprylsäure	11331 „	— „	
Caprinsäure	14412 „	14556 „	
Laurinsäure	17476 „	17476 „	
Myristinsäure	20557 „	20529 „	

Zieht man von der gefundenen Verbrennungswärme der Essigsäure die Schmelzwärme 25 K ab, so bleibt 2078 K in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem berechneten Werte. Für die Reduktion der Propionsäure fehlen die Anhaltspunkte. Capronsäure könnte eine Schmelzwärme von 56 K nach obiger Regel haben, somit würde die entsprechende Zahl 8246 K, was vortrefflich mit der Rechnung stimmt. Die Reduktion giebt bei Caprinsäure endlich 11473 K, während durch Rechnung 11412 K folgt. Die Rechnungsmethode ist somit vollkommen gerechtfertigt. Darnach ergeben sich die Bildungswärmen, die für (zum Teil hypothetisch) feste Stoffe Geltung haben

[1]) Isobuttersäure, von Luginin (C. r. 100, 63. 1885.) gemessen.

Essigsäure	1211 *K*	Caprinsäure	2150 *K*
Propionsäure	1315 „	Laurinsäure	2362 „
Buttersäure	1427 „	Myristinsäure	2588 „
Valeriansäure	1548 „	Palmitinsäure	2832 „
Capronsäure	1661 „	Stearinsäure	2980 „
Caprylsäure	1893 „		

Die höheren Fettsäuren geben nach Berthelot[1]) folgende Neutralisationswärmen

	Natron	Baryt	Ammoniak
Propionsäure	—	268 *K*	—
Buttersäure	136·6	—	—
Valeriansäure aus Amylalkohol	139·8	—	127·0
Valeriansäure aus der Wurzel	—	—	126·0

Da Ameisensäure und Essigsäure nach demselben mit Natron 134 und 133 *K* geben, so sieht man, dass die Zahlen mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunehmen; gleichzeitig erweisen sich die Säuren als zunehmend schwächer, indem ihre Salze merklich durch das Lösungswasser zerlegt werden, wie sich aus den verhältnismässig starken Wärmewirkungen bei der Verdünnung der Lösungen entnehmen lässt.

Die Lösungswärmen einiger Salze sind nach demselben

Propionsaurer Baryt, $(C^2H^5.COO)^2Ba$	+ 69 *K*
Buttersaures Natron, $C^3H^7.COONa$	+ 42 „
„ „ $+ \frac{1}{2} H^2O$	+ 37 „
„ „ $+ 3 H^2O$	+ 34 „
Valeriansaures Natron $C^4H^9.COONa$	+ 74 „
„ „ $1\frac{1}{2} H^2O$	42 „
Valeriansaures Ammon $C^4H^9COONH^4$	37 „
Trivaleriansaures Ammon $C^4H^9COONH^4 + 2C^4H^9COOH$	0 „

Die Lösungswärme der Valeriansäure ist von Luginin zu + 7 *K* bestimmt worden.

Für die in Wasser nicht löslichen Fettsäuren liegen keine Neutralisationsversuche vor, doch ist aus dem Verhalten der Seifen bekannt, dass ihre Alkalisalze durch viel Wasser eine weitgehende Zersetzung erleiden.

6. **Glycolsäure.** Die thermischen Verhältnisse der Glycolsäure sind eingehend von de Forcrand[2]) untersucht worden. Ich stelle tabellarisch die von ihm gefundenen Neutralisations- und Lösungswärmen der Salze zusammen

[1]) A. ch. ph. (5) 6, 327. 1875.
[2]) A. ch. ph. (6) 3, 191. 1884.

	Neutralisation	Lösung
Kali	137 *K*	— 16 *K* mit $^1/_2$ H^2O — 47 *K*
Natron	136 „	— 25 „ „ $^1/_2$ H^2O — 35 „
Ammoniak	122 „	— 32 „
Baryt	278 „	— 51 „
Kalk	282 „	— 16 „ 3 H^2O — 71, 5 H^2O — 78 *K*
Strontian	280 „	— 12 „
Bleioxyd	151 „	— 57 „
Magnesia	274 „	+ 44 „ 2 H^2O — 15 *K*
Kupferoxyd	152 „	— 16 „
Zinkoxyd	207 „	— 7 „ 2 H^2O — 41 *K*

Bei den sechs ersten Basen sind die Neutralisationswärmen direkt gemessen worden, bei den anderen mittelbar durch folgende Reaktionen

$$\begin{cases} Pb(C^2H^3O^3)^2Aq + H^2S\,Aq = PbS + 2\,C^2H^4O^3Aq + 115{\cdot}0\,K \\ Pb(C^2H^3O^3)^2Aq + Na^2SO^4Aq = PbSO^4 + 2\,C^2H^4O^3Aq + 18{\cdot}0\,K. \end{cases}$$

$$\begin{cases} Ba(C^2H^3O^3)^2Aq + MgSO^4Aq = BaSO^4 + Mg(C^2H^3O^3)^2Aq + 53{\cdot}0\,K \\ Pb(C^2H^3O^3)Aq + MgSO^4Aq = PbSO^4 + Mg(C^2H^3O^3)^2Aq + 22{\cdot}4\,K \end{cases}$$

$$\begin{cases} Cu(C^2H^3O^3)^2Aq + H^2S\,Aq = CuS + 2\,C^2H^4O^3Aq + 149{\cdot}4\,K \\ Pb(C^2H^3O^3)^2Aq + CuSO^4Aq = PbSO^4 + Cu(C^2H^3O^3)^2Aq + 34{\cdot}0\,K \end{cases}$$

$$\begin{cases} Ba(C^2H^3O^3)^2Aq + ZnSO^4Aq = BaSO^4 + Zn(C^2H^3O^3)^2Aq + 68{\cdot}8\,K \\ Pb(C^2H^3O^3)^2Aq + ZnSO^4Aq = PbSO^4 + Zn(C^2H^3O^3)^2Aq + 33{\cdot}6\,K. \end{cases}$$

Durch die Einwirkung überschüssiger Glycolsäure auf das neutrale Natronsalz werden 2 bis 4 *K* entwickelt, der Bildung einer geringen Menge sauren Glycolats entsprechend. Letzteres Salz hat Forcrand in festem Zustande dargestellt. Viel ausgesprochener ist die Wirkung eines Alkaliüberschusses. Es gaben

$\frac{1}{10}$	NaOH	3·8 *K*
$\frac{1}{2}$	„	5·6 „
1	„	7·8 „
2	„	10·1 „

Die Wärmetönung rührt von der Bildung einer geringen Menge von basischem Glycolat, $CH^2ONa{\cdot}COONa$, her, welches grösstenteils durch das Lösungswasser zersetzt ist. Das in festem Zustande dargestellte basische Salz gab beim Auflösen in Wasser wasserfrei + 92 *K*, mit $2H^2O$ — 4 *K*.

Die krystallisierte Glycolsäure löst sich mit — 28 *K* in Wasser.

7. **Milchsäure.** Die Neutralisationswärme der Milchsäure fand Berthelot[1]) mit Natron gleich 134 *K*; ein weiterer Zusatz der Base bringt

[1]) A. ch. ph. (4) 29, 324. 1873.

keine merkliche thermische Wirkung (2 *K*) hervor. Das alkoholische Hydroxyl der Milchsäure besitzt also nur sehr schwache saure Eigenschaften.

8. **Oxalsäure**. Berthelot[1]) hat die Bildungswärme der Oxalsäure durch Oxydation mittelst Chlor bestimmt. Dieses wurde zuerst von Kalilauge aufgenommen, alsdann wurde ein Überschuss von Oxalsäure hinzugefügt, wodurch ein dem Chlor entsprechender Teil der letzteren oxydiert wurde. Die Reaktionen entsprechen der Gleichung

$$2\,\mathrm{K\,OH\,Aq} + 2\,\mathrm{Cl} + \mathrm{C^2H^2O^4\,Aq} = 2\mathrm{K\,Cl\,Aq} + 2\,\mathrm{CO^2\,Aq}$$

indessen findet daneben noch immer eine weitere Wärmeentwicklung statt, welche durch die Wirkung der überschüssigen Oxalsäure auf das überschüssige Kali veranlasst ist. Nach derselben und der Neutralisationswärme des Chlorkaliums resultiert

$$2\,Cl + \mathrm{C^2H^2O^4\,Aq} = 2\,\mathrm{H\,Cl\,Aq} + 2\,\mathrm{CO^2\,Aq} + 833\,K.$$

Durch Einsetzen der Bildungswärmen erhält man die der gelösten Oxalsäure

$$2\,\mathrm{C} + 2\,H + 4\,O + \mathrm{Aq} = \mathrm{C^2H^2O^4\,Aq} + 2010\,K$$

und für die feste Substanz, deren Lösungswärme $-23\,K$ beträgt, 2033 *K*.

Berthelot hat den so gefundenen Wert benutzt, um die Oxydationskonstante des übermangansauren Kalis festzustellen. Da dieselbe indessen jetzt durch die Arbeiten Thomsens gut bekannt ist, so können wir umgekehrt mittelst derselben eine neue Bildungswärme der Oxalsäure aus Berthelots Zahlen berechnen. Bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung entwickelt jedes Atom Sauerstoff aus dem Permanganat 139 *K* mehr, als freier Sauerstoff; ist aber ein grosser Überschuss von Schwefelsäure zugegen, so vermindert sich der Wert auf 120 *K*. Nun erhielt Berthelot im Mittel 831 *K* für die Oxydation von Oxalsäure mit Permanganat; mit freiem Sauerstoff beträgt die Oxydationswärme daher 711 *K* und die Bildungswärme der gelösten Säure 2020 *K*, ziemlich übereinstimmend mit der ersten Messung.

Thomsen hat gleichfalls[2]) eine eingehende Untersuchung über Oxalsäure ausgeführt. Die wasserhaltige Substanz gab als Lösungswärme $-86\,K$, die wasserfreie $-23\,K$.

Die Lösung wurde mit unterchloriger Säure oxydiert; es ergab sich

$$\mathrm{C^2O^4H^2\,Aq} + \mathrm{H\,Cl\,O\,Aq} = \mathrm{H\,Cl\,Aq} + CO^2 + 714\,K$$

woraus

$$2\,\mathrm{C} + 4\,O + 2\,H + \mathrm{Aq} = \mathrm{C^2O^4H^2\,Aq} + 2003\,K.$$

---

[1]) A. ch. ph. (5) 5, 297. 1875.

[2]) Th. U. II, 289.

Wie man sieht, stimmt auch dieser Wert recht gut mit dem von Berthelot gefundenen überein.

Auf feste Oxalsäure bezogen, wird die Bildungswärme 2028 *K*.

Durch Verbrennen mit Kaliumchlorat erhielt Stohmann [1]) 514 *K*, woraus sich die Bildungswärme 2109 *K* berechnet. Gegenüber den übereinstimmenden Resultaten von Thomsen und Berthelot ist die Richtigkeit dieser Zahl zweifelhaft.

In Bezug auf die Salzbildung finden sich die typischen Angaben im vierten Kapitel (S. 137); folgende weiteren Messungen von Berthelot [2]) sollen hier erwähnt werden.

	Neutralisation	Lösung
Kali	285 *K*	— 47·4 *K* — 77·3 *K* 2 H^2O
Natron	286 „	— 43·0 „
Ammoniak	251 „	— 79·8 „ — 114·7 „ 2 H^2O
Kalk	370 „ (H^2O)	
Strontian	352 „ ($2^1/_2$ H^2O)	
Baryt	334 „ (H^2O)	
Mangan	286 „ (2 H^2O)	
Zink	250 „ (2 H^2O)	
Blei	256 „	
Silber	258 „	

Von Kalk ab scheiden sich die Oxalate unlöslich ab; die Zahl der Krystallwasseratome ist beigeschrieben.

9. **Malonsäure.** Über diesen Stoff besitzen wir nur drei Bestimmungen der Verbrennungswärme, welche Stohmann nach der Kaliumchloratmethode ausgeführt hat. Sie ergaben im Mittel 2038 *K*, woraus die Bildungswärme 2238 *K* folgt.

Die charakteristische Zersetzung in Kohlensäure und Essigsäure bedingt einen Wärmeverbrauch von — 70 *K*.

10. **Bernsteinsäure.** Auch die Bernsteinsäure ist von Stohmann (l. c.) untersucht worden, und hat die Verbrennungswärme 3562 *K* ergeben; die Bildungswärme beträgt daher 2367 *K*.

Für die Neutralisationswärme mit Natron liegen die früher erwähnten Messungen von Thomsen vor; die Vorgänge bei der Bildung ihrer Salze sind eingehender von P. Chrustschow [4]) untersucht worden. Ihre Lösungswärme beträgt — 64 *K*. Die Neutralisationswärme mit Natron fand er gleich 264, die mit Kali ergab sich

[1]) J. pr. Ch. 31, 301. 1885.
[2]) A. ch. ph. (5) 4, 108. 1875.
[3]) J. pr. Ch. 31, 301. 1885.
[4]) A. ch. ph. (5) 19, 1880.

2 KOH	mit	$C^4 H^6 O^4$	264 *K*
2 KOH	„	2 $C^4 H^6 O^4$	273 „
2 KOH	„	3 $C^4 H^6 O^4$	247 „

Es ist bemerkenswert, dass drei Molekeln Bernsteinsäure eine kleinere Wärmeentwicklung geben, als eine oder zwei. Hiernach würde die Bernsteinsäure nur eine scheinbare Ausnahme den analogen Säuren gegenüber bilden, deren saure Salze unter Wärmeverbrauch entstehen, indem die Erscheinung der Wärmeabsorption nicht fehlt, sondern allerdings eintritt, wenn auch erst bei grösserem Säureüberschuss.

Gegen die Bestimmungen von Thomsen[1]) zeigen die Zahlen von Chrustschow starke Unterschiede; jener fand die Neutralisationswärme mit Natron 242 *K* statt 264 *K*.

Die Neutralisationswärme mit Ammoniak ist

2 NH^3	mit	$C^4 H^6 O^4$	229
4 NH^3	„	2 $C^4 H^6 O^4$	247

Folgende Lösungswärmen bernsteinsaurer Salze wurden gleichfalls von Chrustschow gemessen.

$C^4 H^4 O^4 Na^2$	84 *K*
$C^4 H^4 O^4 Na^2 . 6 H^2 O$	— 110 „
$C^4 H^4 O^4 K^2$	+ 2 „
$C^4 H^4 O^4 K^2 . H^2 O$	— 34 „
$C^4 H^4 O^4 H K . H^2 O$	— 76 „
$C^4 H^4 O^4 H . N H_4$	— 49 „

Die Lösungswärme der festen Säure in Kali beträgt 201 *K*, die des Anhydrids 298; somit entwickelt die Vereinigung des letzteren mit Wasser 97 *K*.

11. **Weinsäure.** Stohmann[2]) erhielt bei der Verbrennung von Weinsäure 2618 *K*, woraus ihre Bildungswärme sich zu 3311 *K* ergiebt.

Weinsäure löst sich nach Berthelot[3]) mit — 34·5 *K* in Wasser; der Salzbildung entsprechen folgende thermische Daten

Basis	Neutralisation	Lösung	mit Krystallwasser
Kali	260 *K*	— 35·6 *K*	— 55·6 ($^1/_2$ $H^2 O$)
Natron	259 „	— 11·2 „	— 58·8 (2 $H^2 O$)
„ (saures Salz)	129 „	— 56.6 „	— 85.4 ($H^2 O$)
Kalk	338 „	— „	

Seignettesalz, $C^4 H^4 O^6$ Na K + 4 $H^2 O$ hat die Lösungswärme — 123·4 *K*.

[1]) Th. U. I, 280.

[2]) J. pr. Ch. (2) 31, 302. 1885.

[3]) A. ch. ph. (5) 4, 110. 1875.

In späteren Versuchen mit Jungfleisch[1]) wurde die Lösungswärme niedriger, —32·8 *K* gefunden. Die isomere Linksweinsäure gab den gleichen Wert —32·7 *K*, während wasserfreie Traubensäure —54·2 gab; eine sehr naheliegende Zahl, —52·4 wurde auch mit inaktiver Säure erhalten. Die Vermischung der Lösungen rechter und linker Säuren geben keinen Wärmeeffekt, so dass nur die Bildung fester Traubensäure aus fester rechter und linker Weinsäure 21·5 *K* entwickelt, während die Lösung der Traubensäure als ein Gemenge von rechter und linker Säure anzusehen ist.

12. **Andere Säuren.** Stohmann hat (l. c.) die der Bernsteinsäure homologe Korksäure, $C^8 H^{14} O^4$, gleichfalls verbrannt, und 9678 *K* erhalten, woraus die Bildungswärme 2864 *K* folgt.

Auch mag an dieser Stelle die Citronensäure erwähnt werden, bei deren Verbrennung derselbe Autor 4602 *K* erhielt; die Bildungswärme ergiebt sich zu 3950 *K*. Über die Neutralisationsvorgänge dieser Säure ist bereits früher Mitteilung gemacht worden.

Die Tetrinsäure von Demarçay, $C^4 H^5 O.COOH$ hat nach Berthelot[2]) die Lösungswärme —39 und die Neutralisationswärme 125 *K* mit Natron. Ein Überschuss von Alkali bringt keine Wirkung hervor.

13. **Schlussfolgerungen.** Homologe Säuren zeigen wie alle homologen Stoffe, dieselben Unterschiede der Verbrennungswärme von 1579 *K* im Mittel. Dies gilt nicht nur für die drei von Thomsen im gasförmigen Zustande untersuchten Säuren, sondern auch von den flüssigen und festen, wenn sie nur in vergleichbaren Zuständen untersucht werden. Denn es ergiebt sich aus den Messungen von Stohmann an den festen Silbersalzen die Grösse dieses konstanten Unterschiedes ziemlich nahe dem von Thomsen berechneten, 1543 statt 1579 *K*. Die zweibasischen Säuren geben, abgesehen von der Oxalsäure, 1524 und 5 × 1528 *K*. Auch hier ist die Konstante etwas kleiner, als bei den gasförmigen Verbindungen.

Aus der für die drei ersten Säuren berechenbaren reduzierten Bildungswärme erhält man nach Abzug der Bindungswerte im Kohlenwasserstoffkomplex $C^n H^{2n-1}$ für die Bildung des Carboxyls, die sich aus der Bildung und Bindung des Hydroxyls, sowie der Bindung eines zweiwertigen Sauerstoffatoms zusammensetzt, die Grössen 1187, 1217, 1195, Mittel 1200 *K*.

Beim Übergang eines Kohlenwasserstoffs in Alkohol, also beim Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl steigt (vgl. S. 320) die Bildungs-

[1]) A. ch. ph. (5) 4, 147. 1875.

[2]) C. r. 101, 686. 1885.

wärme um rund 290 *K*. Beim Übergang von Bernsteinsäure in Weinsäure werden dagegen 944 *K*, also viel mehr als das Doppelte entwickelt. Auch ist die Zahl grösser, als die entsprechendere beim Übergang des Aethans in Aethylenglycol, welche 722 *K* beträgt.

§ 6. **Säurechloride, -bromide und -jodide.**

Zu den wenigen organischen Verbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur schnell verlaufende Vorgänge ermöglichen, gehören die Chloride der Säuren. Berthelot hat die typischen Reaktionen derselben im Verein mit Luginin[1]) untersucht.

Acetylchlorid giebt mit Wasser

$$CH^3.CO\,Cl + Aq = CH^3\,CO\,OH\,Aq + H\,Cl\,Aq + 233\,K.$$

Subtrahiert man die Lösungswärme der Salzsäure, 173 *K*, und nimmt Rücksicht auf die Lösungswärme der Essigsäure, 4 *K*, so erhält man

$$CH^3\,CO\,Cl + H^2\,O = C\,H^3\,COOH + HCl + 56\,K$$

für die Reaktion in molekularem Verhältniss.

Ganz ähnliche Zahlen giebt das Acetylbromid; insbesondere wurde für die Zersetzung mit Wasser 233 *K* gefunden.

Auch das Acetyljodid giebt nahestehende Werte; die Autoren fanden für die Zersetzung mit Wasser 214 *K*.

Da die Lösungswärmen der Brom- und Jodwasserstoffsäure die der Chlorwasserstoffsäure übertreffen, so bleiben für die Reaktion in molekularen Verhältnissen kleinere Wärmeentwicklungen, die indessen immer positiv sind. Daraus folgt, dass die umgekehrte Reaktion, Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Essigsäure, unter Bildung von Säurechlorid und Wasser unter Wärmeverbrauch erfolgen müsste; thatsächlich findet sie nicht statt.

Die Chloride und Bromide der höheren Fettsäuren verhalten sich ganz ähnlich den Acetylverbindungen. Butyrylchlorid wurde mit Kalilösung zersetzt und gab dabei 495 *K*; für die Reaktion mit Wasser folgt 215 *K*. Die Zersetzung mit Wasser geht langsam vor sich, so dass die Messungen unsicherer werden; die Autoren teilen den Wert 219 *K* mit; das Mittel ist 217 *K*, also etwas weniger, als beim Acetylchlorid gefunden wurde.

Isobutyrylchlorid gab mit Kali 482 *K*; für die Reaktion mit Wasser folgt daraus 202 *K*. Ein direkter Versuch mit Wasser konnte nicht gemacht werden, da die Zersetzung zu langsam erfolgt. Die Zahl ist merklich kleiner, als die entsprechende für die normale Verbindung.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 6, 289. 1875.

Butyrylbromid gab mit Kali 502 *K*, woraus für die Reaktion mit Wasser 224 *K* folgt. Für Isobutyrylbromid sind die Werte 505 resp. 227 *K*. Der grosse Unterschied, welcher bei den isomeren Chloriden aufgetreten war, ist hier verschwunden.

Von Valerylchloriden wurden drei untersucht. Das erste, aus Baldrianwurzelsäure hergestellt, gab mit Kali 483 *K*, mit Wasser daher 202 *K*.

Ein aus Oxydationssäure (aus Gährungsamylalkohol) gewonnenes Chlorid gab 490, resp. 206 *K*.

Endlich untersuchte Luginin eine von Butlerow herrührende Probe des Chlorids der Trimethylessigsäure, welches 420, resp. 244 *K* gab. Auch hier machen sich deutliche Unterschiede bei den isomeren Verbindungen geltend; insbesondere trennt sich die tertiäre Trimethylessigsäure scharf von den anderen. Dabei bewegen sich die erhaltenen Werte stets in denselben Dimensionen.

Die Bromide der natürlichen und der Oxydations-Valeriansäure gaben 506, resp. 227 und 506 *K*, resp. 224 *K*. Die Unterschiede sind wie bei den Butyrylbromiden nur gering.

§ 7. Äther, Ester und ähnliche Verbindungen.

1. **Allgemeines.** Die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung verschiedener hydroxylierter Kohlenstoffverbindungen durch Sauerstoff, welche unter Austritt von Wasser erfolgt, ist durchschnittlich sehr gering und häufig von negativem Vorzeichen. So konnte seinerzeit Berthelot auf Grundlage der immerhin recht genauen, von Favre und Silbermann im Verbrennungscalorimeter bestimmten Werte nicht viel mehr feststellen, als dass die Bildung der Ester aus Alkoholen und organischen Säuren wahrscheinlich unter schwachen Wärmeverbrauch erfolge und erst spätere, unmittelbarere Messungen konnten Auskunft über den genauen Betrag dieser Grössen bringen.

Der Wärmeverbrauch bei der Ausscheidung des Hydroxyls und Wasserstoffs wird also annähernd aufgewogen durch die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung der beiden Reste und des Hydroxyls mit Wasserstoff zu Wasser. Diesen Vorgängen, die man von jeher als analog der Salzbildung angesehen hat, liegt also auch auf thermochemischem Gebiet ein analoges Gesetz der Thermoneutralität zu Grunde.

In die hierhergehörige Gruppe von Vorgängen gehört ausser der eigentlichen Esterbildung noch die Bildung der Äther, in welchen zwei Alkoholradikale durch Sauerstoff verbunden werden. Auch diese Stoffe haben eine Verbrennungswärme, welche sich nicht erheblich von der ihrer Erzeuger unterscheidet, da das gleichzeitig gebildete Wasser keine

Verbrennungswärme besitzt. Indessen sind diese Beziehungen nur Annäherungen, die sich viel weiter von der Wahrheit entfernen, als die analogen Beziehungen der salinischen Thermoneutralität.

2. **Äther.** Dimethyläther ist von Thomsen[1]) und Berthelot[2]) verbrannt worden. Das Ergebnis beträgt bei dem ersten 3494 *K*; bei dem letzten 3442 *K*; wie gewöhnlich hat die Bestimmung von Berthelot ein niedrigeres Ergebnis geliefert. Die Bildungswärme ist nach Thomsens Zahl

$$2\,\mathrm{C} + 6\,H + O = \mathrm{CH^3\,O\,CH^3} + 496\,K$$

und [482] *K* bei konstantem Volum.

Berthelot giebt (l. c.) die Lösungswärme des Methyläthers in Wasser zu 83 *K* an.

Äthylmethyläther entwickelt (Thomsen, l. c. 147) bei der Verbrennung 5059 *K*, zeigt somit eine Bildungswärme von 585 und [564] *K*.

Diäthyläther ist schon vor beinahe hundert Jahren thermochemisch untersucht worden; Lavoisier und Laplace verbrannten ihn in ihrem Eiscalorimeter und erhielten in unseren Einheiten etwa 4400 *K*.

Später fand Dulong[3]) 6980 *K*, Favre und Silbermann[4]) 6686 *K*. Thomsen hat[5]) zu drei verschiedenen Zeiten, 1880, 1882 und 1884, und mit verschiedenen Apparaten die Verbrennungswärme des Äthers gemessen. Die Mittelwerte der drei Reihen sind 6600, 6586 und 6602 *K*; als endgültiges Mittel nimmt Thomsen den Wert 6596 *K* an. Daraus ergiebt sich die Bildungswärme 700 und [674] *K*.

Für Methylallyläther erhielt Thomsen die Verbrennungswärme 6272 *K* und die Bildungswärme 341 und [321] *K*.

Diallyläther gab 9111 *K*, und die Bildungswärme 125 resp. [99] *K*. Methylpropargyläther entwickelte 6038 *K* beim Verbrennen; seine Bildungswärme ist daher negativ, — 109 und — [124] *K*.

3. **Äthylenoxyd.** Von den Äthern mit zwei einwertigen Radikalen ist das Oxyd des zweiwertigen Äthylens in seinem chemischen Verhalten wesentlich verschieden. Seine Verbrennungswärme ist von Berthelot und Thomsen bestimmt worden. Der erstere[6]) erhielt nach der Explosionsmethode, auf konstanten Druck bezogen, 3084 *K*, der zweite[7]) im Universalbrenner 3126 *K*. Aus Thomsens Zahl berechnet sich die Bildungswärme der gasförmigen Verbindung zu 181 und [172] *K*.

---

[1]) Th. U. IV, 146.
[2]) A. ch. ph. (5) 23, 181. 1881.
[3]) C. r. 7, 871.
[4]) A. ch. ph. (3) 34, 433. 1852.
[5]) Th. U. IV, 147.
[6]) A. ch. ph. (5) 27, 374. 1882.
[7]) Th. U. IV, 150.

Berthelot hat ferner die Dampfwärme gleich 61 *K* und die Lösungswärme in Wasser gleich 15 *K* gefunden.

Die Verbrennungswärme des um die Elemente des Wassers reicheren Glycols beträgt 3018 *K*, so dass die Bildung desselben aus Äthylenoxyd und Wasser in Gasform 108 *K* entwickeln würde. Die Zahl ist viel grösser als die analoge für die Bildung der Äther einwertiger Alkoholradikale.

Durch unmittelbare Wechselwirkung von Äthylenoxyd und Salzsäure entsteht Äthylenchlorhydrin. Berthelot hat den Vorgang im Calorimeter ausgeführt und erhielt

$$C^2 H^4 O + H Cl = C^2 H^4 (OH) Cl + 360 K.$$

Die Zahl kommt der analogen Bildungswärme des Chlorammoniums, 425 *K*, nahe.

Für die wässerige Lösung müssen die Lösungswärmen in Rechnung gezogen werden, 76, 173 und 13 *K*. Die Verbindungswärme ergiebt sich dann zu 124 *K*. Auch durch einen unmittelbaren Versuch fand Berthelot

$$C^2 H^4 O Aq + H Cl Aq = C^2 H^4 (OH) Cl Aq + 124 K.$$

Die Zahl stimmt mit der Neutralisationswärme des Chlorammoniums ganz überein; auch erinnern die basischen Eigenschaften des Äthylenoxyds sehr an die des Ammoniaks.

4. **Methylal und Orthoameisensäureäther.** Der erstgenannte Stoff ist von Berthelot und Ogier[2]) sowie von Thomsen untersucht worden. Jene erhielten nach der Explosionsmethode [4396], für konstanten Druck 4407 *K*; Thomsen fand[3]) 4761 *K*. Der Unterschied ist enorm. Die aus des letzteren Zahl berechnete Bildungswärme ist 882 und [859] *K*. Berthelot und Ogier haben ferner die Molekularwärme des flüssigen Methylals, seine Dampfwärme und seine Lösungswärme in Wasser bestimmt und 0·396, 68·3 und + 32 *K* gefunden.

Mit dem Methyläther steht die erwähnte Verbindung und der Orthoameisensäureäther in einer einfachen Beziehung, die aus der nachstehenden Zusammenstellung der Formeln hervorgeht

Methyläther	$CH^3 O CH^3$
Methylal	$CH^2 (O CH^3)^2$
Orthoameisensäureäther	$CH (O CH^3)^3$.

[1]) A. ch. ph. (5) 27, 384. 1882.

[2]) A. ch. ph. (5) 23, 199. 1881.

[3]) Th. U. IV, 154.

Thomsen erhielt bei der Verbrennung des letzteren 5992 *K*, woraus die Bildungswärme 1305 und [1273] *K* folgt. Die Bildungswärmen der drei Stoffe betragen somit 496, 882 und 1305 *K*, und die Unterschiede 386 und 423 *K* stehen sich einigermassen nahe.

Für Acetal, $C^6H^{14}O^2$, erhielt Luginin[1]) die Verbrennungswärme 9186 *K*, für Mesityloxyd, $C^6H^{10}O$ 8461 *K*.

5. **Ester anorganischer Säuren.** Die Verbindung der Salpetersäure mit den Alkoholen erfolgt unter Wärmeentwicklung, die von Berthelot[2]) gemessen worden ist. Die Versuche sind schwierig anzustellen; auch hat der Autor nicht die Einzelheiten seiner Messungen gegeben, so dass man über die Genauigkeit der Ergebnisse einigermassen ungewiss ist. Die gefundenen Zahlen sind

Alkohol	$C^2H^5OH + HONO^2 = C^2H^5ONO^2 + H^2O + 62\ K$
Glycerin	$C^3H^5(OH)^3 + 3\ HONO^2 = C^3H^5(ONO^2)^3 + 3\ H^2O + 147\ K$
Mannit	$C^6H^8(OH)^6 + 6\ HONO^2 = C^6H^8(ONO^2)^6 + 6\ H^2O + 235\ K$
Cellulose	$C^{12}H^{20}O^{10} + 5\ HONO^2 = C^{12}H^{10}O^5(ONO^2)^5 + 5\ H^2O + 570\ K$
Stärke	$C^6H^{10}O^5 + HONO^2 = C^6H^8O^4ONO^2 + 124\ K$.

Die Zahlen steigen von 39 bis auf 124 *K* für ein Äquivalent Salpetersäure. Auf verdünnte Lösungen der letzteren berechnet würden sie negativ werden.

Äthylnitrat ist von Thomsen[3]) verbrannt worden. Es wurden für den gasförmigen Stoff bei 18° 1809 *K* gefunden, woraus die Bildungswärme 186 und [174] *K* folgt.

Auch einige Ester der salpetrigen Säure sind von Thomsen[4]) verbrannt worden. Es ergab sich

	Verbrennung	Bildung
Aethylnitrit C^2H^5ONO	3342 *K*	306 *K*, [289] *K*
Isobutylnitrit C^4H^9ONO	6477 „	478 „ [449] „
Amylnitrit $C^5H^{11}ONO$	8126 „	481 „ [447] „

Bei der Verbrennung bilden sich immer gewisse Mengen von Salpetersäure, welche besonders bestimmt und in Rechnung gebracht wurden; auch schreibt Thomsen wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung insbesondere den beiden letzten Werten einen geringeren Grad von Genauigkeit zu.

Die den Nitriten isomeren Nitroverbindungen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, von denen einige gleichfalls durch Thomsen untersucht sind, mögen hier gleichfalls ihre Stelle finden. Die gefundenen Zahlen sind

---

1) C. r. 100, 63. 1865.
2) A. ch. ph. (5) 9, 324. 1876.
3) Th. U. IV, 213.
4) Th. U. IV, 216.

	Verbrennung	Bildung
Nitromethan $CH^3 NO^2$	1809 *K*	186 *K*, [174] *K*
Nitroäthan $C^2 H^5 . NO^2$	3379 „	269 „ [251] „

Die Bildungswärme ist etwas kleiner, als die der isomeren Nitrite.

6. **Schwefelsäureverbindungen der Alkohole.** Die Bildung der Aethylschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure ist von Berthelot[1]) im Calorimeter untersucht worden, indem er einmal die beiden Stoffe auf einander wirken liess, und das Produkt mit Wasser verdünnte, und andererseits dieselben für sich in Wasser auflöste. Der Unterschied beider Wärmetönungen entspricht dem Unterschiede der Endzustände. Es ergiebt sich

$$C^2 H^6 O\, Aq + H^2 SO^4\, Aq = C^2 H^5 O\, SO^2\, OH\, Aq - 49\, K.$$

In verdünnter Lösung würde die Bildung der Aethylschwefelsäure Wärme verbrauchen; sie findet thatsächlich nur mit konzentrierten Flüssigkeiten statt, wobei durch die Einwirkung des gebildeten Wassers auf die überschüssige Schwefelsäure die Wärmetönung positiv wird.

Andere Alkohole geben sehr nahestehende Wärmetönungen, wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich ist.

	Bildung der Alkylschwefelsäure	Lösung des Alkohols
Methylalkohol	— 51 *K*	+ 20 *K*
Aethylalkohol	— 47 „	+ 25 „
Propylalkohol	— 41 „	+ 31 „
Isopropylalkohol	— 33 „	+ 35 „
Isobutylalkohol	— 22 „	+ 29 „
Amylalkohol	— 2 „	+ 28 „
Glycerin	— 32 „	+ 15 „

Berthelot hat die Neutralisationswärme der Aethylschwefelsäure bestimmt, und sie wie Thomsen (S. 147) gleich der der Salzsäure gefunden, 137 *K* für Natron und 278 *K* für Baryt. Ferner folgende Lösungswärmen

$C^2 H^5 O . SO^2 . O\, Na . H^2 O$	— 31·4 *K*
$C^2 H^5 O . SO^2 . O\, Na$	— 10·2 „
$(C^2 H^5 O\, SO^2\, O)^2 Ba . H^2 O$	— 42·6 „
$(C^2 H^5 O\, SO^2\, O)^2 Ba$	+ 7.0 „

Durch Einleiten von Aethylen in rauchende Schwefelsäure und Verdünnung des Produkts mit Wasser einerseits, und durch Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser unter gleichen Verhältnissen an-

[1]) A. ch. ph. (5) 9, 307. 1876.

dererseits bestimmte Berthelot[1]) die Bildungswärme der Isäthionsäure aus den genannten Komponenten

$$C^2 H^4 + H^2 SO^4 Aq = C^2 H^4 (OH) . SO^2 OH Aq + 160 K.$$

Andererseits stellte er[2]) Isäthionsäure durch Einwirkung von Alkohol auf rauchende Schwefelsäure her. Die gleichzeitig entstandene Aethylschwefelsäure wurde durch Zersetzen in der Hitze bestimmt. Es ergab sich

$$C^2 H^5 OH Aq + H^2 SO^4 Aq = C^2 H^4 (OH) . SO^2 OH Aq - 34 K.$$

Die Reaktionswärme ist von der entsprechenden bei der Bildung der analogen Aethylschwefelsäure ($-47 K$) wenig verschieden, obwohl die letztere sich beim Kochen ihrer Lösung äusserst leicht zersetzt, während die erstere völlig beständig ist. Endlich wurde Isäthionsäure aus Äther[3]) und rauchender Schwefelsäure gewonnen

$$(C^2 H^5)^2 O + 2 H^2 SO^4 Aq = 2 C^2 H^4 (OH) SO^2 OH - 21 K.$$

Die Wärmetönung kommt der für reinen Alkohol gültigen, $-9 K$, ziemlich nahe,[4]) woraus zu folgern ist, dass die Umwandlung von Alkohol in Äther und Wasser oder umgekehrt, ohne wesentliche Wärmetönung vor sich geht. Das Gleiche ergiebt sich aus den Verbrennungswärmen.

7. **Kieselsäureester.** Ogier hat[5]) Kieselsäureester mit Wasser zerlegt und dabei eine Wärmeentwicklung beobachtet

$$Si (O C^2 H^5)^4 + Aq = Si (OH)^4 + 4 C^2 H^5 OH . Aq + 216 K.$$

Da die Lösung des Alkohols 102 K entwickelt, so ergiebt sich für die Reaktion der (hydratischen) Kieselsäure auf Alkohol unter Bildung von Kieselsäureester und Wasser ein Wärmeverbrauch von $-114 K$.

Bei einem anderen Versuch wurde Chlorsilicium in überschüssigem Alkohol gelöst. Es entwickeln sich dabei 423 K. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass die Absorption von 4 H Cl in einem Gemenge von Alkohol und Kieselsäureester 534 K entwickeln, so dass die Umwandlung von Chlorsilicium und Alkohol in Kieselsäureester und gasförmigen Chlorwasserstoff $-111 K$ geben würde. Die Zersetzung von Chlorsilicium mit Wasser entwickelt 690 K nach Berthelot; entweicht der Chlorwasserstoff gasförmig, so muss die Lösungswärme 693 abgezogen werden, so dass die Umwandlung $-3 K$ entwickelt. Somit

[1]) A. ch. ph. (5) 9, 305. 1876. [2]) l. c. 315. [3]) l. c. 333.

[4]) Der Wert $-34 K$ gilt für verdünnten Alkohol; für reinen ist die Lösungswärme, 25 K, in Abzug zu bringen.

[5]) A. ch. ph. (5) 20. 39. 1880.

entspricht der Bildung des Esters aus Kieselsäure und Alkohol ein Wärmeeffekt von 114 *K*, wie oben.

8. **Kohlensäureester.** Dimethylcarbonat und Diäthylcarbonat sind von Thomsen[1]) untersucht worden. Die Verbrennungswärmen sind 3576 und 6741 *K*. Die zweifache Verbrennungswärme der entsprechenden Alkohole, von denen sich die Ester nur durch die Elemente des Kohlendioxyds und Wassers unterscheiden, ist 3644 und 6810 *K*; die Bildung aus Alkohol und Kohlendioxyd würde, wenn alle Stoffe[2]) gasförmig angenommen würden, 39 und — 38 *K* verbrauchen.

Die Bildungswärmen der Ester aus den Elementen sind

Dimethylcarbonat, $CO(OCH^3)^2$	1384 *K* und	[1364] *K*
Diäthylcarbonat $CO(OC^2H^5)^2$	1525 „ „	[1493] „

9. **Ester der Ameisensäure.** Methylformiat ist von Thomsen[3]) nach seiner gewöhnlichen Methode verbrannt worden und hat 2412 *K* ergeben. Die Bildungswärme ist daher

$$2\,C + 2\,O + 4\,H = H\,CO^2\,CH^3 + 894\,K$$

und bei konstantem Volum [883] *K*.

Berthelot und Ogier[4]) haben denselben Stoff in ihrer calorimetrischen Bombe untersucht und die auf konstanten Druck bezogene Verbrennungswärme 2387 *K* gefunden. Sie geben ferner an: Molekularwärme zwischen 13° und 29° 0·310 *K*, Dampfwärme 69 *K*, Lösungswärme in Wasser 11·3 *K*. Favre und Silbermann[5]) fanden für die flüssige Substanz 2518 *K*.

Aus den Verbrennungswärmen von Methylalkohol und Ameisensäure, deren Summe 2516 *K* beträgt, und der Dampfwärme des Wassers, 107 *K*, folgt für die Wechselwirkung der gasförmigen Stoffe eine äusserst geringe Wärmetönung.

Auch für Aethylformiat liegen von denselben Autoren Versuche vor. Favre und Silbermann gaben für flüssigen Ester 3894 *K* an, Berthelot und Ogier für gasförmigen 3880 *K*, Thomsen 4001 *K* gleichfalls für gasförmigen Ester. Aus der Zahl der letzteren folgen die Bildungswärmen 959 und [942] *K*. Die Wärmetönung für die Reaktion der gasförmigen Stoffe reduziert sich auf — 6 *K*.

---

[1]) Th. U. IV, 212.

[2]) Bei der Rechnung müssen 107 *K*, die Dampfwärme von einer Molekel Wasser in Abzug gebracht werden, weil die Verbrennungswärmen sich auf flüssiges Wasser beziehen.

[3]) Th. U. IV, 200 [4]) A. ch. ph. (5) 23, 207. 1881.

[5]) A. ch. ph. (3) 34, 441. 1852.

Propylformiat ist nur von Thomsen[1]) untersucht worden. Die Verbrennungswärme ist 5588 *K*, die Bildungswärme daher 1025 und [1002] *K*. Die Reaktionswärme der gasförmigen Bestandteile ergiebt sich zu — 13 *K*.

Von demselben Autor sind nachfolgende Ester verbrannt worden

	Verbrennung	Bildung
Isobutylformiat	7199 *K*	1067 *K*, [1038] *K*
Allylformiat	5279 „	650 „ [633] „

Die Reaktionswärme der gasförmigen Bestandteile ist — 25 *K* und — 42 *K*.

10. **Ester der Essigsäure.** Methylacetat ist im flüssigen Zustande von Favre und Silbermann[2]) untersucht worden und hat als Verbrennungswärme 3954 *K* ergeben. Thomsen[3]) fand für den gasförmigen Stoff 3992 *K*, woraus sich die Bildungswärme zu 967 und [950] *K* ergiebt. Im Vergleich zum isomeren Aethylformiat ist die Verbrennungswärme etwas kleiner. Für die Wechselwirkung der gasförmigen Bestandteile berechnet sich ein Wärmeverbrauch von — 20 *K*.

Die Bildungswärme des Essigäthers ist von Berthelot[4]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Alkohol gemessen worden, indem zuerst das Chlorid auf einen Überschuss von wasserfreiem Alkohol reagierte, und dann das Ganze mit viel Wasser verdünnt wurde. Die Einzelheiten fehlen wieder, das Ergebnis ist, auf die reinen Stoffe bezogen

$$C^2H^4O^2 + C^2H^6O = C^2H^3O^2.C^2H^5 + H^2O - 20\,K.$$

In verdünnter Lösung wurden — 18 *K* absorbiert; die Lösungswärme des Esters beträgt + 31 *K*. Für den gasförmigen Zustand steigt der Wärmeverbrauch auf — 66 *K*.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme des Aethylacetats ist von Favre und Silbermann und Thomsen (l. c.) ausgeführt worden; jene erhielten für flüssigen Ester 5544 *K*. Thomsen hat sich viel Mühe um die Gewinnung eines vollkommen reinen Produkts gegeben und 5466 *K* erhalten. Die Bildungswärme ist darnach 1147 und [1124] *K*. Für die Reaktion von Alkohol und Säure in Gasform erhält man + 89 *K*, im Gegensatz zu Berthelots Bestimmung. Da die von Thomsen bestimmte Zahl auch nach anderer Seite gegen vorhandene Analogien verstösst, so hat dieser die Vermutung ausgesprochen, dass der Essigäther eine andere als die ihm zugeschriebene Konstitution besitze.[5])

[1]) Th. U. IV, 208. [2]) A. ch. ph. (3) 34, 441. 1852.
[3]) Th. U. IV, 202. [4]) A. ch. ph. (5) 9, 342. 1876.
[5]) Th. U. IV, 307.

Amylacetat giebt nach Favre und Silbermann[1]) die Verbrennungswärme 10370 *K*.

Im Anschluss an diese Verbindungen mag erwähnt werden, dass Luginin[2]) die Verbrennungswärme des Acetessigesters, $CH^3\,CO.CH^2.CO.OC^2H^5$, zu 7536 *K* bestimmt hat.

Allylacetat giebt nach demselben[3]) 6558 *K*.

11. **Ester der höheren Fettsäuren.** Thomsen hat Methylpropionat[4]) in Gasform verbrannt und 5540 *K* erhalten, was eine Bildungswärme von 1073 und [1050] *K* und eine Reaktionswärme der Komponenten von 40 *K* ergiebt.

Methylisobutyrat ergab (l. c. 209) als Verbrennungswärme 7169 *K*, als Bildungswärme 1097 und [1068] *K*.

Favre und Silbermann[5]) bestimmten folgende Verbrennungswärmen

Methylbutyrat	6936 *K*
Aethylbutyrat	8934 „
Methylvalerat	8562 „
Aethylvalerat	10190 „
Amylvalerat	14710 „

Neuerdings hat Luginin[6]) folgende Verbrennungswärmen angegeben

Aethylbutyrat	8513 *K*
Aethylisobutyrat	8457 „

12. **Ester anderer Säuren.** Aethyloxalat wird durch Natron sehr schnell zerlegt, so dass Berthelot[7]) darauf eine Bestimmung der Verbindungswärme gründen konnte. Es ergab sich

$$(CO^2)^2(C^2H^5)^2 + 2\,NaOH\,Aq = Na^2C^2O^4\,Aq + 2\,C^2H^5OH\,Aq + 352\,K.$$

Daraus folgt, dass der Zerfall des Esters durch viel Wasser unter einer Wärmeentwicklung von 66 *K* erfolgt. Auf die reinen Stoffe, flüssigen Alkohol und Ester und feste Oxalsäure bezogen, wird der Wärmeverbrauch —38 *K*.

Die Lösungswärme des Esters ergab sich zu 31 *K*.

Das feste Methyloxalat, dessen Lösungswärme — 22 *K* beträgt, zerfällt mit Wasser fast ohne Wärmetönung, 1 *K*, das gelöste mit + 23 *K*. Die reinen Stoffe verbinden sich unter Wärmeentwicklung, 16 *K*.

Luginin[8]) hat folgende Verbrennungswärmen gemessen

Aethyloxalat	7162 *K*
Aethylmalonat	8606 „

[1]) A. ch. ph. (3) 34, 433. 1852.
[2]) C. r. 91, 329. 1880.
[3]) C. r. 99. 1118. 1884.
[4]) Th. U. IV, 204.
[5]) A. ch. ph. (3) 34, 477. 1852.
[6]) C. r. 101, 1155. 1885.
[7]) A. ch. ph. (5) 9, 338. 1876.
[8]) C. r. 99, 1118. 1884.

Aethylsuccinat	10077 „
Aethylacetat[1]	6560 „
Aethylcitrat	14597 „

13. **Säureanhydride.** Essigsäureanhydrid zersetzt sich mit Wasser zu langsam, als dass die Umwandlung in Essigsäure thermochemisch untersucht werden könnte; viel schneller erfolgt der Übergang bei Gegenwart von Natron. Berthelot und Luginin[2]) erhielten dabei 406 *K*. Nach Abzug der Neutralisationswärme der Essigsäure, $2 \times 133\,K$, bleibt

$$(CH^3CO)^2O + Aq = 2\,CH^3COOH\,Aq + 2 \times 70\,K.$$

Die Verbrennungswärme des Essigsäureanhydrids ist von Thomsen[3]) zu 4601 *K* bestimmt worden. Bei der Umwandlung von zwei Molekeln Essigsäure in Anhydrid und Wasser fände in gasförmigem Zustande eine starke Wärmeabsorption von — 198 *K* statt.

Berthelot[4]) erhielt für die Molekularwärme des Anhydrids zwischen 22° und 122° 0·444 *K*. Die totale Dampfwärme zwischen 22° und 137° beträgt 118 *K*.

Propionsäureanhydrid hat nach Luginin[5]) im flüssigen Zustande die Verbrennungswärme 7471 *K*.

§ 8. Aldehyde und Ketone.

1. **Acetaldehyd.** Thomsen[6]) hat Acetaldehyd in Gasform verbrannt und 2819 *K* erhalten. Die Bildungswärme folgt daraus gleich 487 und [479] *K*.

Nach einer anderen Methode, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat hat Berthelot[7]) die thermische Beziehung zwischen Aldehyd und Essigsäure festgestellt. Bei der Vermischung beider wird das Mangan in saurer Lösung nur zu Hyperoxyd reduziert; Berthelot vollendete daher die Reduktion zu Oxydul mit Oxalsäure. Die Einzelheiten werden nicht angegeben, sondern nur das Endresultat

$$C^2H^4O\,Aq + O = C^2H^4O^2\,Aq + 668\,K.$$

Die latente Wärme des Aldehyds fand derselbe gleich 60 *K*, bei gewöhnlicher Temperatur, seine Lösungswärme in Wasser beträgt 36 *K*. Unter Rücksicht auf die Dampf- und Lösungswärme würde für den gasförmigen Zustand die Oxydationswärme etwa 700 *K* betragen, während aus Thomsens Zahl sich nur 566 *K* berechnet. Der Unterschied ist sehr gross.

---

[1]) C. r. 101, 1151. 1885.
[2]) A. ch. ph. (5) 6, 294. 1875.
[3]) Th. U. IV, 183.
[4]) A. ch. ph. (5) 12, 534. 1877.
[5]) C. r. 101, 1062. 1885.
[6]) Th. U. IV, 173.
[7]) A. ch. ph. (5) 9, 174. 1876.

Acetaldehyd giebt[1]) mit Natron eine nicht unbeträchtliche Wärmewirkung, 43 *K*. Dieselbe vollzieht sich in zwei Phasen, indem fast momentan 25 *K* entwickelt werden, worauf in etwa fünf Minuten die zweite Wärmeentwicklung beendigt ist. Durch starke Verdünnung wird die Verbindung beinahe völlig wieder aufgehoben. In dieser Beziehung verhält Aldehyd sich wie ein mehrwertiger Alkohol, und es ist bekannt, dass auch chemische Gründe vorliegen, in seiner wässerigen Lösung die Verbindung $CH^3.C(OH)^2H$ anzunehmen.

Das durch Kondensation von drei Molekeln Aldehyd entstehende Paraldehyd verbrennt nach Luginin[2]) mit 8132 *K*.

Ein anderes Kondensationsprodukt, das Aldol von Wurtz hat nach demselben die Verbrennungswärme 5469 *K* für $C^4H^8O^2$.

2. **Chloral.** Berthelot[3]) fand die Molekularwärme des Trichloracetaldehyds, $CCl^3.COH$, gleich 0·382 *K* zwischen 17° und 81°.

Die Molekularwärme des Hydrats im festen Zustande zwischen 17° und 44° ist 0·341 *K*, im flüssigen Zustande zwischen 51° und 88° 0·778, also mehr als doppelt so gross. Die Schmelzwärme beträgt 55 *K*, ist also sehr bedeutend.

Die Lösungswärme des Chlorals ist + 119 *K*. Die des Hydrats ändert sich erheblich mit der Temperatur; sie ist — 2·0 bei 15° und — 8·4 bei 22°, also annähernd — 0·09 (t — 13) bei t°.

Der Zerfall des Chlorals durch Alkalien in Ameisensäure und Chloroform erfolgt auch in verdünnter Lösung quantitativ und entwickelt 132 *K*. Der Neutralisation der Ameisensäure entsprechen 133 *K*, so dass der fragliche Vorgang mit Wasser ohne merkliche Wärmetönung erfolgt.

Die gleiche Reaktion mit unlöslichem Chloral gab 162 *K*, so dass dessen Bildung aus gelöstem 30 *K* verbrauchen würde. Bezogen auf reines Chloral ist die Umwandlungswärme daher 89 *K*.

Die Dampfwärme des Chlorals ist 80 *K*, die des Chloralhydrats 219 *K*.

Daraus folgt die Verbindungswärme von Chloral und Wasser zu festem Hydrat zu 122 *K*, die der Dämpfe zu dampfförmigen Hydrat zu 20 *K*. Der grosse Unterschied entspricht der nahezu vollständigen Dissociation des Chloralhydratdampfes in Chloral- und Wasserdampf (vgl. I, 180).

---

[1]) A. ch. ph. (4) 29, 315. 1873.

[2]) C. r. 101, 1061. 1885.

[3]) A. ch. ph. (5) 20, 521. 1880; ib. 12, 536. 1877.

Dem Chloralhydrat völlig analog ist das Chloralalkoholat, $CCl^3,COH.C^2H^6O$. Berthelot[1]) hat die Bildungswärme desselben bestimmt, indem er es in Wasser auflöste; dabei wurde keine Temperaturänderung beobachtet. Desgleichen mischen sich Lösungen von Chloral und Alkohol ohne Wärmewirkung. Somit ist die Verbindungswärme des Chloralalkoholats gleich der Summe der Lösungswärmen beider Bestandteile, $25 + 119 = 144$ *K*, etwas grösser als die des Chloralhydrats. Das flüssige Alkoholat würde sich bei 50° mit 98 *K* bilden, denn die beim Lösen des auf 50° erwärmten geschmolzenen Alkoholats in Wasser werden 71 *K* frei, während die Erwärmung der Bestandteile bis 80° 25 *K* beansprucht.

Zwischen 50° und 105° ist die Molekularwärme 0·985 *K*, während die der Bestandteile zusammen etwa 0·73 *K* beträgt. Die Molekularwärme der festen Substanz hat nicht bestimmt werden können, da dieselbe bei 37° schon erweicht, und je nach der Dauer des Erwärmens ganz verschiedene Resultate giebt.

Die vom Dampfe des Chloralalkoholats zwischen 115° und 16° abgegebene Wärme, wobei der Körper in Wasser aufgelöst wird, beträgt 360 *K*. Die beiden Bestandteile würden 376 *K* geben; somit wirken die Dämpfe mit + 16 *K* auf einander ein. Doch ist diese Zahl ziemlich unsicher, da der Dampf des Chloralalkoholats seine Bestandteile nicht in normalen Verhältnissen enthält, sondern zu Anfang der Destillation einen Überschuss von Alkohol; der Autor hat darauf allerdings Rücksicht zu nehmen gesucht.

3. **Propionaldehyd.** Die von Thomsen[2]) gemessene Verbrennungswärme ist 4407 *K*, die Bildungswärme darnach 552 und [538] *K*.

Berthelot[3]) oxydierte in derselben Weise wie den Acetaldehyd auch den Propionaldehyd in wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat und teilt ohne Angabe von Versuchszahlen als Endergebnis die auf gelöste Stoffe bezogene Oxydationswärme 703 *K* mit, die für die wasserfreien Substanzen auf 738 *K* steigt. Nach Thomsens Verbrennungen beträgt die Oxydationswärme nur 542 *K* im Gaszustande. Die Reduktion auf flüssige Stoffe könnte die Zahl um höchstens 20 bis 30 Einheiten ändern, so dass hier derselbe grosse Unterschied besteht, wie beim Acetaldehyd.

Die Lösungswärme beträgt + 40 *K*.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 27, 391. 1882.

[2]) Th. U. IV, 174.

[3]) A. ch. ph. (5) 10, 369. 1877.

4. **Höhere Aldehyde.** Thomsen hat noch den Isobutyraldehyd verbrannt und die Verbrennungswärme 5999 *K*, die Bildungswärme 613 und [593] *K* erhalten.

Ferner rühren von Luginin[1]) folgende Messungen her

Valeraldehyd	7422 *K*
Oenanthol	10626 „
Crotonaldehyd[2])	5423 „

5. **Glyoxal.** Dieser Stoff ist sehr eingehend von de Forcrand[3]) studiert worden. Derselbe geht mit einem Überschuss von verdünntem Natron leicht in Glycolsäure über und entwickelt dabei 180 *K*. Verdünnte Glycolsäure giebt unter diesen Umständen 146 *K*, so dass die Wasseraufnahme und Atomverschiebung 34 *K* entwickelt. Der Umwandlung von Glyoxal in Glycolid entspräche die Wärmetönung + 50 *K*.

Gelöstes Glyoxal giebt mit Natron 192 *K*, so dass die Lösungswärme — 12 *K* beträgt.

Isomer mit dem Glyoxal ist das Anhydrid der Glycolsäure ($C^2H^2O^2$, Glycolid), welches durch Erhitzen von monochloressigsaurem Natron erhalten wurde. Es löst sich in Natron mit 120 *K* auf. Da verdünnte Glycolsäure dabei 136 *K* giebt, so entspricht der Auflösung des Glycolids unter Wasseraufnahme einer Wärmeentbindung von — 16 *K*. Dagegen würde sich krystallisierte Glycolsäure aus Glycolid und Wasser unter Entwicklung von 12 *K* bilden.

Die charakteristische Verbindung der Aldehyde mit den Alkalibisulfiten lässt sich auch beim Glyoxal erhalten, welches zwei Atome der letzteren, entsprechend den beiden Aldehydgruppen, aufnimmt. Die krystallisierte Substanz entspricht der Formel $C^2H^2O^2 . Na^2S^2O^5 . 2H^2O$ und lässt sich nicht wasserfrei erhalten. Die Lösung wurde mit vier Äquivalent Natron zersetzt und gab dabei 344 *K*. Davon kommen auf den Übergang des Natriummetasulfits (auf welches de Forcrand die Verbindungswärme bezieht) in neutrales Sulfit 271 *K*, auf die Wirkung zwischen Glyoxal und zwei Äquivalent Natron 187 *K*, auf die Wechselwirkung zwischen Natriumglycolat und Natriumsulfit endlich 3 *K*, so dass bleibt

$$C^2H^2O^2 Aq + Na^2S^2O^5 Aq = C^2H^2O^2 . Na^2S^2O^5 Aq + 111 K.$$

Eine ähnliche Zahl wurde bei unmittelbarer Wechselwirkung zwischen Glyoxal und Natriummetasulfit oder schwefliger Säure erhalten,

[1]) A. ch. ph. (5) 21, 140. 1880; ib. 23, 388. 1881.

[2]) C. r. 100, 63. 1885.

[3]) A. ch. ph.

doch geht die Verbindung langsam vor sich und ist nicht gut zu messen.

Das krystallisierte Glyoxalbisulfit hat die Lösungswärme — 97 *K*. Ähnliche Versuche hat der Autor mit den entsprechenden Kali- und Barytverbindungen gemacht. Erstere war nach der Formel $C^2H^2O^2.K^2S^2O^5.H^2O$ zusammengesetzt und hatte die Lösungswärme — 134 *K*. Die Zersetzung mit vier Äquivalent Kali gab 341 *K*, woraus sich nach den Zahlen von Berthelot über die Neutralisationswärme des Sulfits und des Metasulfits für die Verbindung in wässeriger Lösung wie oben 150 *K* ergiebt.

Die Baryumverbindung wies eine Lösungswärme von — 87 *K* auf. Die Zersetzung mit vier Äquivalent Baryt giebt 421 *K*, wobei sich das neutrale Sulfit niederschlägt. Mit Rücksicht auf diesen Umstand berechnet sich die Verbindungswärme von Baryummetasulfit und Glyoxal in wässeriger Lösung zu 107 *K*.

Später[1]) untersuchte derselbe auch die Ammoniumbisulfitverbindung. Die Lösungswärme ist — 109 *K*, die Verbindungswärme in wässeriger Lösung 142 *K*. Die Zahlen sind den obigen ganz ähnlich.

6. **Ketone.** Aceton oder Dimethylketon ist zuerst von Favre und Silbermann[2]) untersucht worden; sie fanden seine Verbrennungswärme gleich 4240 *K*. Thomsen[3]) hat sie für den gasförmigen Stoff auf 4373 *K* festgestellt. Die Bildungswärme ergiebt sich daraus zu 587 und [573] *K*; sie ist um 35 *K* grösser, als die des isomeren Propionaldehyds.

Für Methylpropylketon fand Thomsen die Zahlen: Verbrennungswärme 7542 *K*, Bildungswärme 724 und [694] *K*.

7. **Allgemeines.** Beim Übergang der Alkohole in die Aldehyde findet eine nahezu konstante Wärmeentwicklung statt. Der Unterschied der Bildungswärme beträgt für die drei von Thomsen untersuchten Paare aus der Aethyl-, Propyl- und Isobutylreihe 92, 99 und 92, Mittel 94 *K*. Da gleichzeitig eine Molekel Wasser entsteht, deren Bildungswärme im Gaszustande 576 *K* ausmacht, so ist die Oxydationswärme im Mittel 482 *K*.

Etwas grösser noch ist die Wärmeentwicklung, welche der Oxydation der Aldehyde zu Säuren entspricht. Sie ist oben berechnet worden, und beträgt im Mittel 550 *K*. Indessen bleibt in diesem Falle

---

[1]) C. r. 100, 748. 1885.

[2]) A. ch. ph. (3) 34, 437. 1852.

[3]) Th. U. IV, 176.

auch das entstandene Hydroxyl in der Verbindung, während es sich bei der Bildung der Aldehyde zusammen mit einem Atom Wasserstoff als Wasser abtrennt.

Wenn man die reduzierte Bildungswärme der Aldehyde mit den für die Alkohole geltenden Bindungskonstanten r und v kombiniert, so gelangt man[1] zu dem Werte 654 *K* für die Bindung des Sauerstoff- und Wasserstoffatoms in der Gruppe CO H.

Die Oxydation der sekundären Alkohole zu Ketonen giebt abweichende Wärmetönungen. Der Unterschied der Bildungswärme wird von Thomsen zu 118 *K* berechnet.

Unter Anwendung der früheren Konstanten r = 150 und v = 142 *K* auf die reduzierten Bildungswärmen der Ketone erhält man für die zweiwertige Bindung des Sauerstoffs in der Gruppe — CO — 543 *K*. Thomsen weist darauf hin, dass die Summe dieser Zahl, und der an den Aldehyden für die Bindung von Sauerstoff und Wasserstoff gefundenen, 654 *K*, gleich der Bildungswärme des Carboxyls der Säuren, 1200 *K* (vgl. S. 332) sei, und schliesst daraus, dass die Aldehyde nicht die ihnen gewöhnlich zugeschriebene Konstitution haben, sondern wie die Säuren ein Hydroxyl enthalten, z. B. Acetaldehyd $CH^3.C(OH)$, wonach sie ungesättigte Verbindungen seien. Die Zulässigkeit dieses Schlusses dürfte vom chemischen Standpunkte aus schwerlich zugegeben werden können.

§ 9. Stickstoffverbindungen.

A. Cyan und seine Verbindungen.

1. **Cyan.** Die Verbrennungswärme des gasförmigen Cyans ist schon von Dulong[2]) gemessen worden; sie ergab sich im Mittel zu 12270 cal. pro Liter, also in unseren Einheiten 2740 *K*. Die Zahl ist grösser, als die Verbrennungswärme des im Cyan enthaltenen Kohlenstoffs, 1940 *K*, und die Bildung desselben erfolgt unter Wärmeverbrauch.

In neuerer Zeit ist der Wert von Berthelot und Thomsen neu bestimmt worden. Der erstere[3]) erhielt 2625 *K*, der letztere[4]) 2596 *K*. Wie man sieht, ist die alte Zahl von Dulong ziemlich richtig; wir benutzen den Wert von Thomsen

$$C^2N^2 + 4\,O = 2\,CO^2 + 2\,N + 2596\,K$$

woraus

$$2\,\mathrm{C} + 2\,N = C^2N^2 - 657\,K.$$

2. **Cyanwasserstoff.** Die Bildungswärme dieser Verbindung ist

---

[1]) Thomsen, Th. U. IV, 300.

[2]) C. r. 7, 871. 1838.

[3]) A. ch. ph. (5) 18, 345. 1879.

[4]) Th. U. II, 387.

zuerst von Berthelot[1]) gemessen worden, indem er sie durch konzentrierte Salzsäure in Chlorammonium und Ameisensäure überführte. Die Reaktion wurde in einem vom Calorimeterwasser umgebenen Gefässe ausgeführt; hernach wurde das Ganze mit einer grossen Wassermenge verdünnt. Es ergab sich

$$\mathrm{C\,N\,H + H\,Cl\,Aq = N\,H^4\,Cl.Aq + CO^2\,H^2\,Aq} + 112\,K.$$

Nehmen wir mit Thomsen die Bildungswärme der flüssigen Ameisensäure gleich 1013 *K* an (die Lösungswärme ist fast Null), so ergiebt sich die Bildungswärme des Cyanwasserstoffs zu — 140 *K*. Der Autor berechnet später[2]) auf Grundlage anderer Annahmen über die Bildungswärme der Ameisensäure etwa doppelt so grosse Werte.

Zu einem gleichen Ergebnis führen die Versuche Berthelots, bei welchen Cyanwasserstoff in Quecksilbercyanid übergeführt, und durch successive Einwirkung von Chlor, Kali und Salzsäure in Kohlensäure und Chlorammonium verwandelt wurde. Die Einzelheiten sind nicht angegeben.

Später[3]) hat Berthelot gasförmigen Cyanwasserstoff in der calorimetrischen Bombe mit Sauerstoff verbrannt und für konstanten Druck 1593 *K* erhalten; die Bildungswärme ergiebt sich daraus zu — 272 *K* für die gasförmige, — 215 *K* für die flüssige Säure, denn die Dampfwärme fand derselbe Autor gleich 57 *K*.

Thomsen[4]) hat gasförmigen Cyanwasserstoff wie gewöhnlich verbrannt und 1586 *K* erhalten. Die Bildungswärme wird demnach — 275, sehr nahe Berthelots neuerer Zahl

$$\mathrm{C} + N + H = CNH - 275\,K.$$

Die Bildung des gasförmigen Cyanwasserstoffs aus Cyan und Wasserstoff ist demnach

$$C^2N^2 + 2\,H = 2\,CNH + 107\,K.$$

Die Zahl nähert sich der Bildungswärme des gasförmigen Bromwasserstoffs, 123 *K* für 2 H Br.

Die Lösungswärme des Cyanwasserstoffs ist gering; Berthelot (l. c.) fand sie 4 *K*. Für gelösten Cyanwasserstoff haben wir daher

$$\mathrm{C} + N + H + \mathrm{Aq} = \mathrm{C\,N\,H\,Aq} - 214\,K$$

und

$$CN + H + \mathrm{Aq} = \mathrm{CN\,H\,Aq} + 115\,K.$$

---

1) A. ch. ph. (5) 5, 434. 1875.
2) A. ch. ph. (5) 23, 253, 1881.
3) A. ch. ph. (5) 23, 253. 1881.
4) Th. U. II, 389.

3. **Cyanide der Leichtmetalle.** Als Säure ist Cyanwasserstoff von sehr geringer Energie den meisten Basen gegenüber. Schon 1841 hat Andrews[1]) diese Thatsache festgestellt, und auch gefunden dass Quecksilberoxyd eine Ausnahme macht, indem es eine unverhältnissmässig viel grössere Wärmeentwicklung giebt. Später sind die Neutralisationsverhältnisse von Thomsen[2]) genauer untersucht worden; Natron giebt mit $^1/_2$, 1 und 2 Äquivalenten Cyanwasserstoff folgeweise 13·7, 27·7 und 27·9 *K*. Die Säure erweist sich als einbasisch, ihre Neutralisationswärme ist aber nur ein Fünftel der gewöhnlichen. Ähnliche Werte fand Berthelot,[3]) der die Neutralisationswärme mit Kali zu 29·6 *K* angiebt; die mit Ammoniak ist viel kleiner, 13 *K*.

Cyankalium löst sich nach Berthelot mit — 28·6 *K* in Wasser. Thomsen[4]) giebt die Lösungswärme zu — 30 *K*, die Neutralisationswärme zu 27·7 an. Die Bildungswärme aus Cyan und Kalium wird demgemäss

$$K + CN = KCN + 654\,K.$$

Der Wert nähert sich der Bildungswärme des Bromkaliums. Die Bildungswärme aus den Elementen ist kleiner, da die des Cyans negativ ist; sie beträgt

$$K + C + N = KCN + 325\,K.$$

Die Lösungswärme des Cyannatriums ist von Joannis[5]) zu — 5 *K* bestimmt worden. Die Bildungswärme in wässeriger Lösung beträgt 249, die in fester Gestalt 254 *K*, bezogen auf die Elemente. Bezieht man sie auf Natrium und Cyan, so sind 329 *K* hinzuzufügen, und man erhält 583 *K*.

Ferner bestimmte derselbe die Lösungswärme des krystallisierten Salzes $NaCN.2H^2O$ zu — 44 *K* und des Salzes $2NaCN.H^2O$ zu — 20 *K*.

Die Lösungswärme des Cyanammoniums ist von Berthelot (l. c.) zu — 43·6 *K* bestimmt worden, die Neutralisationswärme beträgt nach demselben nur 13 *K*, die Bildungswärme ist daher nur 48 *K* aus den Elementen.

Für die Bildungswärme des Cyanbaryums sind einige von Joannis[6]) bestimmte Daten vorhanden. Die Neutralisationswärme fand derselbe gleich 63 *K*, die Lösungswärme des wasserfreien Salzes gleich + 18 *K*. Einige krystallisierte Salze wurden gleichfalls untersucht und

[1]) Pogg. 54, 223. 1841.
[2]) Pogg. 138, 201. 1869.
[3]) A. ch. ph. (5) 5, 448. 1875.
[4]) Th. U. III, 446.
[5]) A. ch. ph. (5) 26, 484. 1882.
[6]) A. ch. ph. (5) 26, 493. 1882.

gaben $Ba(CN)^2.H^2O$ $-22\,K$, $Ba(CN)^2.2\,H^2O$ $-26\,K$. Auf die Elemente kann man nicht zurückgehen, da die Oxydationswärme des Baryums unbekannt ist.

Cyanstrontium ist von demselben in gleicher Weise untersucht worden. Die Neutralisationswärme fand sich gleich 63 K, das wasserfreie Salz konnte nicht dargestellt werden. Die Lösungswärme eines krystallisierten Salzes $Sr(CN)^2.4\,H^2O$ war $-41\,K$.

Die Neutralisationswärme des Kalks mit Blausäure wurde von demselben zu 64 K bestimmt. In fester Gestalt lässt sich Cyancalcium nicht erhalten. Joannis gewann ein Oxycyanür, $3\,CaO.Ca(CN)^2.15\,H^2O$, das sich in Salzsäure mit 840 K löst.

4. **Ferrocyanwasserstoff.** Blutlaugensalz löst sich nach Berthelot[1]) in wasserfreiem Zustande mit $-120\,K$; in krystallisierter Form, $K^4Fe(CN)^6.3\,H^2O$ mit $-170\,K$. Die Lösung lässt sich mit Salzsäure ohne jede Wärmetönung mischen, woraus, da mindestens ein Teil der Ferrocyanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird, hervorgeht, dass diese dieselbe Neutralisationswärme hat, wie die Salzsäure, $4 \times 137{\cdot}5 = 550\,K$.

Neuerdings hat A. Joannis[2]) die Neutralisationswärme unmittelbar gemessen und gleich 555 K gefunden. Die beiden ersten Äquivalente Kali geben eine um ein Geringes grössere Wärmeentwicklung, als die beiden anderen, doch sind saure Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure nicht bekannt.

Die Lösungswärme der freien Säure ist gering, $+2\,K$.

Durch Einwirkung von Blausäure auf ein in Kali suspendiertes Gemenge von hydratischem Eisenoxydul und -oxyd erhielt Berthelot

$$6\,HCN\,Aq + 4\,KOH\,Aq + FeO^2H^2 = K^4Fe(CN)^6\,Aq + 786\,K.$$

Da die Neutralisationswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure 555 K beträgt, so entspricht ihrer Bildung aus Eisenoxydul und Blausäure eine Wärmeentwicklung von 231 K. Für die Bildung aus Blausäure und Eisencyanür wäre sie um die Neutralisationswärme des letzteren kleiner.

Aus $\mathbf{Fe}(OH)^2 + 6\,HCN\,Aq = H^4Fe(CN)^6\,Aq + 244\,K$

folgt $\mathbf{Fe} + 4\,H + 6\,CN + Aq = H^4Fe(CN)^6\,Aq + 910\,K$.

Auch ist $\mathbf{Fe} + 4\,\mathbf{K} + 6\,CN + Aq = K^4Fe(CN)^6\,Aq + 3389\,K$.

Die Bildung von Berlinerblau aus Ferrocyankalium und schwefelsaurem Eisenoxyd entwickelt für eine Molekel des ersteren, $K^4Fe(CN)^6$,

[1]) A. ch. ph. (5) 5, 464. 1875.

[2]) A. ch. ph. (5) 26, 513. 1882.

102 bis 111 *K*. Die Werte sind nicht konstant, da der amorphe Niederschlag ziemlich schnelle Veränderungen erleidet. Die Zahl entspricht einer Neutralisationswärme von 63 *K* pro Äquivalent, während die der Salz- und Salpetersäure gegen Eisenoxyd 57 *K* beträgt.

5. **Ferrocyanide.** Von Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure sind folgende durch Joannis (l. c. 516) untersucht worden.

Ferrocyanammonium hat die Lösungswärme — 68 *K* und die Neutralisationswärme 488 *K*. Die beiden ersten Äquivalente Ammoniak entwickeln etwas mehr Wärme, als die beiden letzten.

Ferrocyanbaryum löst sich mit — 114 *K*. Die Neutralisationswärme der beiden ersten Äquivalente Baryt ist 292 *K*, die von vier Äquivalenten 537 *K*.

Ferrocyancalcium wurde mit 12 H^2O Krystallwasser erhalten; das Salz zeigte die Lösungswärme — 46 *K*. Die Neutralisationswärme ist gleich 284 und 564 *K* gefunden worden.

Ferrocyanzink wurde durch Fällen von Zinksulfat mit Ferrocyankalium unter Entwicklung von 66 *K* erhalten.

6. **Ferricyanwasserstoffsäure.** Durch Einwirkung von Bromwasser auf eine Lösung von Ferrocyankalium erhielt Joannis[1]) Ferricyankalium neben Bromkalium unter Entwicklung von 20 *K*.

$$K^4 Fe (CN)^6 Aq + 2 Br Aq = K^3 Fe (CN)^6 Aq + KBr Aq + 20 K.$$

Die Bildungswärme des gelösten Salzes wird daraus

$$3 \mathbf{K} + \mathbf{Fe} + 6 \mathit{CN} + Aq = K^3 Fe (CN)^6 Aq + 2518 K.$$

Naheliegende Werte wurden durch Reduktion des Ferricyanzinks mit Jodwasserstoff erhalten, während andere Methoden, wie die Einwirkung von Chlor auf Ferrocyankalium und die von Brom auf freie Ferrocyanwasserstoffsäure sich als weniger zuverlässig erwiesen. Die Lösungswärme des Kalisalzes ist — 144 *K*.

Um die Bildungswärme der freien Ferrocyanwasserstoffsäure hieraus zu finden, hat man ihre Neutralisationswärme zu ermitteln. Salzsäure bringt auf die Lösung des Kalisalzes keine thermische Wirkung hervor. Schwefelsäure giebt eine mit der Menge wechselnde Wärmeentwicklung, die zwischen 3 und 12 Molekeln ungefähr 20 *K* beträgt. Weinsäure bringt eine teilweise Fällung von Weinstein hervor, wobei eine ziemlich starke Wärmeentwicklung erfolgt. Alle diese Versuche lassen sich zur annähernden Berechnung der Neutralisationswärme verwerten, zuverlässiger ist indessen die direkte Methode. Da Joannis die

[1]) A. ch. ph. (5) 26, 520. 1882.

freie Ferricyanwasserstoffsäure in Substanz nicht erhalten konnte, arbeitete er mit einer durch Brom oxydierten Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure, die also noch ein Atom Bromwasserstoff enthielt. Die Neutralisationswärme mit vier Äquivalenten Kali ergab sich zu 573 *K*, also nach Abzug von 137 *K* für die Bromwasserstoffsäure

$$3\,K\,OH\,Aq + H^3\,Fe\,(CN)^6\,Aq = K^3\,Fe\,(CN)^6\,Aq + 435\,K.$$

Für jedes Äquivalent Kali beträgt das 145 *K*.

Durch teilweise Neutralisation wurde erwiesen, dass die drei Wasserstoffatome der Ferricyanwasserstoffsäure unter gleicher Wärmeentwicklung neutralisiert werden.

Mit Hülfe der Neutralisationswärme lässt sich die Bildungswärme der gelösten freien Säure berechnen

$$3\,H + \mathbf{Fe} + 6\,CN + Aq = H^3\,Fe\,(CN)^6\,Aq + 640\,K.$$

6. **Quecksilbercyanid.** Für die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf gefälltes Quecksilberoxyd fand Berthelot[1]) 310 *K*. Die Zahl ist sehr hoch; sie entspricht nicht den Beziehungen der Thermoneutralität und gleichzeitig erweist sich das Quecksilbercyanid in Bezug auf seine doppelten Umsetzungen und die physikalischen Eigenschaften seiner Lösungen (Dampfdruck, Gefrierpunkt, elektrisches Leitvermögen u. s. w.) als von anderen Salzen sehr abweichend.

Bei der Einwirkung von Cyankalium auf Cyanquecksilber erfolgt eine weitere Wärmeentwicklung von 116 *K*, der Bildung eines auch in der Lösung beständigen Doppelsalzes entsprechend. Dasselbe entsteht im festen Zustande unter noch grösserer Wärmeentwicklung. Seine Lösungswärme ist — 139 *K*, während die des Cyankaliums — 30 *K* und die des Cyanquecksilbers gleichfalls — 30 *K* ist; die festen Salze würden daher bei ihrer Vereinigung 165 *K* entwickeln.

Auf Zusatz von zwei Äquivalenten Salzsäure erfolgt eine Wärmeentwicklung von 104 *K*, als Zeichen der Zersetzung, welche das Cyankalium erfährt. Ein weiterer Zusatz von Salzsäure bringt dagegen keine weitere Wärmetönung hervor; dieselbe zersetzt also nicht das Quecksilbercyanid, dessen Neutralisationswärme um 121 *K* grösser ist, als die des Quecksilberchlorids, 189 *K*.

Thomsen[2]) hat gleichfalls die Cyanverbindungen des Quecksilbers untersucht. Er bestimmte folgende Reaktionswärmen

$$Hg\,Cl^2\,Aq + 4\,K\,CN\,Aq = K^2\,Hg\,(CN)^4\,Aq + 2\,K\,Cl\,Aq + 456\,K$$

[1]) A. ch. ph. (5) 5, 453. 1875.

[2]) Th. U. III, 470.

$$K^2Hg(CN)^4 Aq + HgCl^2 Aq = 2 Hg(CN)^2 Aq + 2 KCl Aq + 220 K.$$

Addiert man, so kommt

$$2 HgCl^2 Aq + 4 KCN Aq = 2 Hg(CN)^2 Aq + 4 KCl Aq + 676 K$$

woraus die Bildungswärme des gelösten Quecksilbercyanids sich zu

$$Hg + 2 CN + Aq = Hg(CN)^2 Aq + 160 K$$

ergiebt. Subtrahiert man dagegen, so kommt

$$2 Hg(CN)^2 Aq + 4 KCN Aq = 2 K^2Hg(CN)^2 Aq + 236 K$$

woraus man die Bildungswärme des Doppelsalzes erhält.

Für die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Quecksilberoxyd berechnet sich 307 *K*; Berthelot fand 310 *K*. Für die Wechselwirkung beider Cyanide folgt 118 *K*, Berthelot fand 116 *K*. Es herrscht somit die beste Übereinstimmung.

Endlich hat Thomsen festes Quecksilbercyanid in Cyankalium aufgelöst und 88 *K* beobachtet. Die Wechselwirkung der Lösungen giebt 118 *K*, somit ist die Lösungswärme des Quecksilbercyanids — 30 *K*, genau wie Berthelot fand. Die Bildungswärme des festen Salzes ist demgemäss

$$Hg + 2 CN = \mathbf{Hg(CN)^2} + 190 K.$$

Bezieht man dieselben auf die Elemente, so wird sie negativ

$$Hg + 2 \mathbf{C} + 2 N = \mathbf{Hg(CN)^2} - 467 K.$$

Zwei Oxycyanide sind von Joannis[1]) untersucht worden: eines entsprach der Formel $Hg(CN)^2.HgO$ und gab beim Auflösen in Salzsäure 136 *K*. Die Verbindungswärme des Cyanids mit dem Oxyd ergiebt sich zu 26 *K*. Das zweite Oxycyanid, $3 Hg(CN)^2.HgO$ gab mit Salzsäure 2 *K*, woraus die Verbindungswärme 94 *K* folgt.

7. **Silbercyanid.** Silbernitrat und Cyanwasserstoff geben nach Berthelot[2]) 157 *K*; da die Neutralisationswärme des ersteren 54 *K* beträgt, so ist die des Cyansilbers 211 *K*. Die Zahl kommt der für Salzsäure, 213 *K*, ganz nahe. Derselbe Autor fällte Silbernitrat mit Cyankalium und fand 266 *K*, woraus die Neutralisationswärme sich zu 210 *K* ergiebt.

Der Niederschlag von Cyansilber löst sich in Cyankalium unter Wärmeentwicklung, 56 *K*. Die Lösungswärme des festen Doppelsalzes beträgt — 86 *K*, so dass die Vereinigung der beiden festen Salze 112 *K* entwickeln würde.

[1]) A. ch. ph. (5) 26, 510. 1882.

[2]) A. ch. ph. (5) 5, 459. 1875.

Thomsen[1]) führte folgende Reaktionen aus

$$Ag\,N\,O^3\,Aq + 2\,K\,C\,N\,Aq = K\,Ag\,(CN)^2\,Aq + K\,N\,O^3\,Aq + 332\,K$$
$$K\,Ag\,(CN)^2\,Aq + Ag\,N\,O^3\,Aq = 2\,\mathbf{Ag\,CN} + K\,N\,O^3\,Aq + 202\,K.$$

Durch Addition erhält man

$$2\,Ag\,N\,O^3\,Aq + 2\,K\,CN\,Aq = 2\,\mathbf{Ag\,C\,N} + 2\,K\,N\,O^3\,Aq + 534\,K.$$

Für die Fällung von Silbernitrat mit Cyankalium folgt 267 *K*; Berthelot fand 266 *K*. Die Bildungswärme berechnet sich

$$\mathbf{Ag} + CN = \mathbf{Ag\,C\,N} + 28\,K$$
$$\mathbf{Ag} + \mathbf{C} + N = \mathbf{Ag\,C\,N} - 314\,K.$$

Subtrahiert man die obigen Gleichungen, so folgt

$$2\,K\,C\,N\,Aq + 2\,\mathbf{Ag\,C\,N} = 2\,K\,Ag\,C\,N\,Aq + 130\,K$$

also 65 *K* für die Einwirkung von Cyankalium auf Cyansilber. Berthelot hat direkt 56 *K* gefunden, vermutlich infolge einer allmählichen Umwandlung des Cyansilbers, ähnlich der, welche die Haloidverbindungen des Silbers erfahren (vgl. S. 262).

8. **Zinkcyanid** ist von Thomsen[2]) untersucht wurden, indem er einmal eine Lösung von Zinksulfat mit einem Überschuss von Cyankalium versetzte, so dass Kaliumzinkcyanid entstand, und sodann diese Lösung mit Zinksulfat zersetzte. Die Reaktionen sind

$$Zn\,SO^4\,Aq + 4\,K\,CN\,Aq = K^2\,Zn\,(CN)^4\,Aq + K^2\,SO^4\,Aq + 273\,K$$
$$K^2\,Zn\,(C\,N)^4\,Aq + Zn\,SO^4\,Aq = 2\,\mathbf{Zn\,(C\,N)^2} + K^2\,SO^4\,Aq + 96\,K.$$

Addiert man, so folgt

$$2\,Zn\,SO^4\,Aq + 4\,K\,CN\,Aq = 2\,\mathbf{Zn\,(CN)^2} + 2\,K^2\,SO^4\,Aq + 2 \times 185\,K.$$

Die Zahl ist etwas zu klein, da nicht alles Zinkcyanid gefällt wird. Die Bildungswärme ergiebt sich in bekannter Weise zu 534 *K*, das Cyan als solches vorausgesetzt. Für die Elemente wird die Zahl negativ, — 123 *K*, doch ist das Zinkcyanid nicht explosiv.

Subtrahiert man die obigen Gleichungen, so folgt

$$2\,\mathbf{Zn\,(CN)^2} + 4\,K\,CN\,Aq = 2\,K^2\,Zn\,(CN)^4\,Aq + 2 \times 88\,K$$

woraus sich die Bildungswärme des Kaliumzinkcyanids aus gelöstem Cyankalium, Zink und Cyan zu 622 *K* ergiebt.

Joannis[3]) hat gefälltes Zinkcyanid in Salzsäure gelöst und 34 *K*

---

[1]) Th. U. III, 467.
[2]) Th. U. III, 474.
[3]) A. ch. ph. (5) 26, 500, 1882.

erhalten. Daraus ergiebt sich die Bildungswärme zu — 120 *K*, übereinstimmend mit Thomsen.

9. **Cadmiumcyanid** ist von Thomsen (l. c.) in ganz gleicher Weise untersucht worden. Die Wärmetönungen der beiden entsprechenden Reaktionen wurden gleich 260 *K* und 45 *K* gefunden. Das Cyanid bleibt gelöst. Aus den Reaktionswärmen findet sich

$$\mathrm{Cd\,SO^4\,Aq + 2\,K\,CN\,Aq = Cd\,(CN)^2\,Aq + K^2\,SO^4\,Aq} + 153\,K$$

woraus

$$\mathrm{Cd} + 2\,CN + \mathrm{Aq = Cd\,(CN)^2\,Aq} + 340\,K$$

sich ergiebt. Die Bildungswärme in Bezug auf die Elemente ist stark negativ — 317 *K*, ohne dass die Verbindung explosiv wäre.

Die Neutralisationswärme wird 137 *K*, bezogen auf gelöstes Cyanid.

Joannis (l. c. S. 507) hat Cadmiumcyanid in fester Gestalt dargestellt, und es in Salzsäure und Schwefelsäure aufgelöst.. Er erhielt im ersten Falle 58, im zweiten 83 *K*. Da die Neutralisationswärme des Cadmiumoxyds mit den beiden Säuren 203 und 242 *K* beträgt, so folgt die mit Cyanwasserstoff zu 145 und 159, Mittel 152 *K*. Hieraus folgt endlich die Bildungswärme des festen Salzes aus Cyan und Cadmium zu 354 *K*. Der Unterschied gegen die von Thomsen erhaltene Zahl 340 *K* stellt die Lösungswärme des Cyanids dar.

Ein Oxycyanid des Cadmiums ist von Joannis (l. c. 509) gleichfalls untersucht worden. Es besass die Zusammensetzung $\mathrm{2\,Cd\,(CN)^2.\,Cd\,O.5\,H^2\,O}$ und gab beim Lösen in Schwefelsäure 126 *K*, woraus sich für die Verbindung von Cadmiumcyanid, Cadmiumhydroxyd und Wasser eine Wärmeentwicklung von 282 *K* ergiebt.

10. **Bleicyanid.** Ein normales Bleicyanid ist nicht bekannt; Joannis erhielt (l. c. 504) aus Bleiacetat und Cyankalium ein Oxycyanid von der Zusammensetzung $\mathrm{2\,PbO.\,Pb\,(CN)^2.\,H^2\,O}$, welches sich in Salzsäure mit 368 *K* auflöste. Die Berechnung der Bildungswärme dieser Verbindung hat kein Interesse.

11. **Sulfocyanwasserstoffsäure.** Durch Wechselwirkung zwischen Cyankalium und Kaliumtrisulfid bestimmte Joannis[1]) die Bildungswärme des Rhodankaliums. Die Reaktion geht nicht schnell vor sich; sie bedarf etwa einer halben Stunde zu ihrer Vollendung und die thermische Messung wird dadurch einigermassen unsicher. Es ergab sich

$$\mathrm{K^2\,S^3\,Aq + 2\,K\,CN\,Aq = 2\,K\,S\,CN\,Aq + H^2\,S\,Aq} + 308\,K.$$

Die Umwandlung des gelösten Kaliumtrisulfids in Monosulfid und und Schwefel verbraucht — 32 *K*; es ist daher

[1]) A. ch. ph. (5) 26, 534. 1882

$$\mathrm{K\,C\,N\,Aq + S = K\,S\,C\,N\,Aq} + 170\,K.$$

Da weiter die Neutralisationswärme der Rhodanwasserstoffsäure nach demselben Autor 140 *K* beträgt, so gilt mit Rücksicht auf die der Blausäure, 28 *K*,

$$\mathrm{H\,C\,N\,Aq + S = H\,S\,C\,N\,Aq} + 58\,K$$

und
$$H + \mathrm{S} + CN + \mathrm{Aq = H\,S\,CN\,Aq} + 173\,K.$$

Die erforderlichen Daten für das Rhodankalium sind zum Teil bereits angegeben worden: die Neutralisationswärme ist 140 *K*. Die Lösungswärme ist — 61 *K*, so dass die Bildungswärme des gelösten Salzes 794 *K*, die des festen 855 *K* beträgt.

Rhodannatrium ergab fast die gleiche Neutralisationswärme wie das Kochsalz, 141 *K*.

Rhodanammonium hat die Lösungswärme — 57 *K*, die Neutralisationswärme 126 *K*.

Die Fällung des Rhodansilbers aus Silbernitrat und Rhodankalium entwickelt 224 *K*, eine Zahl, die zwischen der für Bromkalium (201) und Jodkalium (264) liegt.

Rhodanblei aus Bleiacetat und Rhodankalium gab 74 *K*.

Rhodanquecksilber aus Quecksilberchlorid und Rhodankalium entwickelt 146 *K*.

Aus diesen Daten lassen sich die Bildungswärmen berechnen; sie ergeben sich für fertig gebildetes Cyan

$\mathrm{K\,S\,C\,N}$	855 *K*	$\mathrm{Pb\,S^2\,C^2\,N^2}$	414 *K*
$\mathrm{Na\,S\,C\,N\,Aq}$	748 „	$\mathrm{Hg\,S^2\,C^2\,N^2}$	314 „
$\mathrm{N\,H^4\,S\,C\,N}$	568 „	$\mathrm{Ag\,S\,C\,N}$	142 „

In Bezug auf die Elemente, Kohlenstoff und Stickstoff, werden die Zahlen bis auf die beiden ersten negativ.

12. **Chlorcyan.** Berthelot[1]) brachte flüssiges Chlorcyan in verdünnte Kalilösung, dasselbe wurde absorbiert und gab Chlorkalium neben cyansaurem Kali und einer unbestimmten Menge von kohlensaurem Ammoniak, das durch Umwandlung der Cyansäure entstanden war. Durch Zusatz überschüssiger Salzsäure wurde die letztere Umwandlung vollständig. Nach Abzug der Neutralisationswärme des entstandenen Chlorkaliums ergab sich

$$\mathrm{C\,N\,Cl + Aq = CO^2\,Aq + N\,H^4\,Cl\,Aq} + 617\,K$$

woraus
$$\mathrm{C} + N + Cl = \mathrm{C\,N\,Cl} - 237\,K.$$

[1]) A. ch. ph. (5) 5, 470. 1875.

Die Bildung aus Chlor und Cyan entwickelt Wärme

$$CN + Cl = CN\,Cl + 92\,K.$$

Die Verdampfungswärme des flüssigen Chlorcyans ist von Berthelot zu — 83 K bestimmt worden; somit würde die Bildung des gasförmigen Chlorcyans aus Chlor und Cyan nur 9 K entwickeln, die aus den Elementen — 320 K verbrauchen.

13. **Jodcyan.** Bei der Auflösung von Jod in Cyankalium erhielt Berthelot[1])

$$K\,CN\,Aq + J = K\,J\,Aq + C\,N\,J\,Aq + 63\,K.$$

Andererseits gab die Auflösung des Jodcyans in Wasser

$$C\,N\,J + Aq = CN\,J\,Aq - 28\,K$$

so dass $$K\,C\,N\,Aq + J = K\,J\,Aq + CN\,J + 91\,K.$$

Substituiert man die Bildungswärme, so folgt

$$C + N + J = C\,N\,J - 365\,K.$$

Die Vereinigung von Jod und Cyan ergiebt

$$CN + J = CN\,J - 34\,K.$$

Für gasförmiges Jod wird die Verbindungswärme positiv, 20 K.

14. **Cyansaures Kali.** Berthelot[2]) erhielt bei der Zersetzung des Salzes mit Chlorwasserstoffsäure

$$K\,O\,C\,N\,Aq + 2\,H\,Cl\,Aq = K\,Cl\,Aq + N\,H^4\,Cl\,Aq + CO^2\,Aq + 288\,K$$

woraus $$K + O + C + N + Aq = K\,O\,C\,N\,Aq + 318\,K.$$

Die Lösungswärme beträgt — 52 K, so dass die Bildungswärme für den festen Zustand auf 370 K steigt. Die des Cyankaliums ist 325 K, so dass die sehr leicht erfolgende Oxydation des letzteren unter einer geringen Wärmeentwicklung von 45 K erfolgt.

15. **Nitrile.** Nach seiner oben beschriebenen Methode hat Thomsen[3]) dampfförmiges Acetonitril und Propionitril verbrannt. Die Ergebnisse sind

	Verbrennung	Bildung
Acetonitril $CH^3.CN$	3121 K	— 157 K, — [163] K
Propionitril $C^2\,H^5\,CN$	4715 „	— 97 „ — [108] „

Mit dem Cyanwasserstoff, dessen Verbrennungswärme 1586 K, und dessen Bildungswärme — 275 beträgt, stellen sich die beiden Nitrile nicht in eine Reihe mit gleichen Unterschieden, woraus Thomsen schliesst,

---

1) A. ch. ph. (5) 5, 479. 1875.

2) A. ch. ph. (5) 5, 481. 1875.

3) Th. U. IV, 127.

dass ihre Konstitution von der der Blausäure verschieden sei. In der That erinnern die Carbylamine oder Isonitrile in ihrem Verhalten mehr an Blausäure, als die Nitrile, doch liegen keine Untersuchungen über sie vor.

16. Das **Knallquecksilber,** welches durch seine explosiven Eigenschaften von Interesse ist, giebt, wie Berthelot[1]) gezeigt hat bei der Explosion fast glatt Quecksilber, Stickstoff und Kohlenoxyd. Der Vorgang wurde in einem Hohlcylinder von Stahl, welcher in das Calorimeter tauchte, vorgenommen. Dadurch konnte gleichzeitig die entwickelte Wärme bestimmt werden. Es ergab sich

$$C^2N^2O^2Hg = Hg + 2N + 2CO + 1160\,K.$$

Die Zahl gilt für konstantes Volum; bei konstantem Druck würde sie 1145 K betragen. Die Bildungswärme erweist sich als stark negativ, — 565 K.

B. Ammoniakderivate.

1. **Methylamin.** Die Darstellung des völlig reinen Amins ist schwierig; Thomsen[2]) analysierte es deshalb und brachte den Ammoniakgehalt in Rechnung. Es wurden Präparate verschiedener Darstellung verbrannt, die entwickelte Wärme betrug für

Methylamin	unbekannter Darstellung	2609 K
„	aus Acetamid	2582 „
„	aus Methylnitrat	2565 „
„	aus Chlorpikrin	2577 „

Das Mittel ist

$$CH^3.NH^2 + 4\tfrac{1}{2}\,O = CO^2 + N + 2\tfrac{1}{2}\,H^2O + 2583\,K$$

woraus die Bildungswärme 95 und [84] folgt.

2. **Dimethylamin.** Thomsen fand die Verbrennungswärme 4205 K, die Bildungswärme 127 und [110] K.

3. **Trimethylamin.** Dieser Stoff ist von Berthelot[3]) nach der Explosionsmethode verbrannt worden und hat 5920 K (auf konstanten Druck reduziert) gegeben. Thomsen fand die Verbrennungswärme 5826 K; abweichend vom gewöhnlichen Verhältnis ist Berthelots Zahl erheblich grösser. Nach Thomsen wird die Bildungswärme 159 und [136] K.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 21, 565. 1880.

[2]) Th. U. IV, 130.

[3]) A. ch. ph. (5) 23, 246. 1881.

Berthelot hat gleichzeitig einige andere thermische Daten gemessen. Die Lösungswärme beträgt 129 *K* und zeigt sich stark von der Verdünnung abhängig, so dass der Autor die Existenz besonderer Hydrate vermutet.

Die Neutralisationswärme in wässeriger Lösung ist, wie auch Thomsen fand, auffällig klein, 89 *K* für Salzsäure, 83 *K* für Essigsäure und 218 *K* für Schwefelsäure.

Die Lösungswärme des Hydrochlorids beträgt — 5 *K*.

4. **Aethylamin.** Auch diese Verbindung ist sowohl von Berthelot wie von Thomsen (l. c.) untersucht worden. Der erste fand die Verbrennungswärme, auf konstanten Druck bezogen, gleich 4097 *K*, der letztere 4157 *K*. Die Bildungswärme wird demnach 175 und [158] *K*. Gegen das isomere Dimethylamin zeigt sich ein deutlicher Unterschied.

Die Lösungswärme ist von Berthelot zu 129 *K* bestimmt worden; die Neutralisationswärme beträgt in wässeriger Lösung 132 *K* für Salzsäure, 129 *K* für Essigsäure und 304 *K* für Schwefelsäure.

5. **Diäthylamin.** Thomsen ermittelte die Verbrennungswärme seines aus Nitrosodiäthylin hergestellten Präparats zu 7345 *K*, woraus sich die Bildungswärmen 293 und [264] *K* ergeben.

6. **Triäthylamin.** Dieser Stoff ergab[1]) als Verbrennungswärme den Wert 10524 *K*, als Bildungswärme somit 421 und [380] *K*.

7. **Propylamin.** Die von Thomsen bestimmten Daten sind: Verbrennungswärme 5757 *K*, Bildungswärme 228 und [204] *K*. Gegen das isomere Trimethylamin zeigt sich ein namhafter Unterschied.

8. **Isobutylamin.** Die primären Amine zeigen allgemein eine kleinere Verbrennungswärme, als die gleich zusammengesetzten sekundären und tertiären. Auch das Isobutylamin entspricht dieser Regel, denn Thomsen fand seine Verbrennungswärme 7254 *K*, seine Bildungswärme daher 385 und [356] *K*.

9. **Amylamin.** Thomsen bestimmte die Verbrennungswärme zu 8906 *K*, woraus die Bildungswärme 386 und [351] *K* folgt.

10. **Allylamin.** Die Untersuchung zweier verschiedener Präparate gab Thomsen[2]) ganz übereinstimmende Verbrennungswärmen, im Mittel 5313 *K*. Die Bildungswärme wird, wie für viele ungesättigte Verbindungen, negativ, sie beträgt — 11 und — [29] *K*.

11. **Amidoessigsäure.** Der Eintritt der Amidgruppe in das Radikal der Essigsäure bewirkt eine sehr starke Abnahme der sauren

---

[1]) Th. U. IV, 138.

[2]) Th. U. IV, 141.

Eigenschaften. Auch wird die Neutralisationswärme sehr klein. Luginin[1]) fand sie gleich 30 *K*. Andererseits ist auch die durch das Amid bewirkte Verbindungsfähigkeit der Amidoessigsäure mit Säuren eine geringe; mit Chlorwasserstoff wurden nur 10 *K* beobachtet.

Ganz ähnlich verhält sich die Amidopropionsäure; die Werte sind 25 und 9 *K*.

Die Verbrennungswärme der Amidoessigsäure ist von Stohmann[2]) zu 2290 *K* bestimmt worden. Ihre Bildungswärme aus den Elementen beträgt daher 358 *K*.

12. **Harnstoff.** Stohmann[3]) hat Harnstoff nach seiner Kaliumchloratmethode verbrannt und dabei 1479 *K* beobachtet. Die Bildungswärme der Molekel CH^4N^2O ist daher 858 *K*. Das kohlensaure Ammoniak, welches zwei Atome Wasser mehr enthält, geht in Harnstoff nach der Gleichung über

$$(NH^4)^2CO^3 = CO(NH^2)^2 + 2H^2O - 67\,K$$

wie man durch Einsetzen der Bildungswärmen (2292 *K*) für Ammoniumcarbonat erhält. Der umgekehrte Vorgang, Umwandlung des Harnstoffs in Ammoniumcarbonat, entwickelt 67 *K*. Er findet leicht unter dem Einfluss von Fermenten statt, und es bestätigt sich die von vornherein wahrscheinliche Regel, dass chemische Vorgänge, welche durch Fermente erfolgen, unter Wärmeentwicklung verlaufen.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, dass die Harnsäure nach demselben Autor beim Verbrennen 4403 *K* entwickelt. Ihre Bildungswärme ist daher 812 *K*.

13. **Oxamid.** Durch Wechselwirkung von Aethyloxalat und Ammoniak erzeugte Berthelot[4]) Oxamid

$$C^2O^4(C^2H^5)^2 + 2NH^3Aq = C^2O^2(NH^2) + 2C^2H^5OHAq + 264\,K.$$

Da der Zerfall von Aethyloxalat in Oxalsäure und Wasser 66 *K* entwickelt, und die Lösungswärme des Ammoniumoxalates — 80 *K* beträgt, so folgt für den Übergang von Ammoniumoxalat in Oxamid

$$C^2O^4(NH^4)^2 = C^2O^2(NH^2)^2 + H^2O - 24\,K.$$

Der Austritt der Elemente des Wassers erfolgt also, wie bei der Esterbildung, unter schwachem Wärmeverbrauch.

Asparagin, das Amid der Amidobernsteinsäure, zeigt nach Stohmann[5]) die Verbrennungswärme 4525 *K*. Die Bildungswärme ist 2088 *K*.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 17, 253. 1879.
[2]) J. pr. Ch. 31, 285. 1885.
[3]) J. pr. Ch. 31, 284. 1885.
[4]) A. ch. ph. (5) 9, 348. 1876.
[5]) J. pr. Ch. 31, 285. 1885.

14. **Allgemeines.** Wenn man dem Stickstoffhyperoxyd die Formel $-N{=O \atop =O}>$ zuschreibt, und der bei niederen Temperaturen existierenden verdoppelten Molekel die Formel $<{O= \atop O=}N-N{=O \atop =O}>$, so sieht man, dass beim Zerfall der letzteren nur eine Stickstoffbindung gelöst wird. Thomsen[1]) setzt auf dieser Grundlage die Wärmemenge, welche zur Trennung einer Stickstoffmolekel $N-N$ in freie Atome erforderlich ist, gleich der Spaltungswärme des Stickstoffhyperoxyds, die oben (S. 98) auf rund 136 *K* festgestellt worden ist.

Dieser Wert dient Thomsen nun weiter zur Berechnung der Bindungswärme der Sauerstoffatome in der Molekel. Bei konstantem Volum sind die Bildungswärmen von

$$\text{Stickoxyd, } NO = -216 = n:o - \tfrac{1}{2}\,n\cdot n - \tfrac{1}{2}\,o\cdot o$$
$$\text{Stickstoffhyperoxyd } NO^2 = -84 = 2\,n\cdot o - \tfrac{1}{2}\,n\cdot n.$$

Das Zeichen $n:o$ drückt die Bildungswärme bei der doppelten Bindung eines Sauerstoffatoms an Stickstoff, $n\cdot o$ die der einfachen Bindung aus; $n\cdot n$ und $o\cdot o$ sind die Bindungswärmen der Stickstoff-, resp. Sauerstoffmolekel. Indem Thomsen (ähnlich wie beim Kohlenoxyd und Kohlendioxyd) $n:o = 2\,n\cdot o$ setzt, gelangt er zu $\frac{1}{2}\,o\cdot o = 132\,K$ also $o\cdot o = 263\,K$. Man sieht, wie ausserordentlich hypothetisch diese Rechnungen sind; insbesondere scheint die Annahme unzulässig, dass in dem Stickstoffhyperoxyd O^2N-NO^2 der gegenseitige Zusammenhang der Stickstoffatome gerade derselbe sei, wie im freien Stickstoff, und durch den vorhandenen Sauerstoff keine wesentliche Änderung erfahre.

Ich folge dem Autor daher nicht in seine weiteren Auseinandersetzungen über die Beziehungen zwischen den Bildungswärmen der Amine, und begnüge mich mit der Angabe, dass dieselben nicht derartige einfache Beziehungen zeigen, wie sie bei den übrigen Klassen organischer Verbindungen gefunden wurden. Thomsen stellt sehr eigenartige Ansichten über die Konstitution dieser Verbindungen auf, um ihre Bildungswärmen als Summen bestimmter Konstanten erscheinen zu lassen. Ich glaube um so eher von einer eingehenden Mitteilung dieser Ansichten absehen zu dürfen, als der Autor sie ausschliesslich auf die von ihm gemessenen Verbrennungswärmen und in keiner Weise auf sonstige chemische Erfahrungen stützt.

§ 10. Schwefelverbindungen.

1. **Sulfide und Merkaptane.** Die Verbrennungswärme der typischen

---

[1]) Th. U. 311.

Verbindungen dieser Reihe, des Schwefelwasserstoffs, ist bereits früher mitgeteilt worden (S. 75), sie beträgt 1367 *K*, woraus die Bildungswärme 27 *K* folgt. Es entsteht bei der Verbrennung dieser, wie aller anderen Schwefelverbindungen regelmässig eine bestimmte Menge Schwefelsäureanhydrid, welche teilweise im Calorimeter bleibt, teilweise mit dem Gasstrome fortgeführt wird. Der letzte Anteil wird durch eine Schicht von feingepulvertem Chlorkalium aufgefangen. Die Rechnung ist so geführt, als wenn sich aus dem vorhandenen Schwefel nur Dioxyd bildete.

Methylmerkaptan gab die Verbrennungswärme

$$CH^3.SH + 6\,O = CO^2 + SO^2 + 2\,H^2O + 2988\,K.$$

Da die Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels zu Dioxyd 711 *K* beträgt, so ist die Bildungswärme des Methylmerkaptans

$$C + S + 4\,H = CH^3.SH + 60\,K$$

und bei konstantem Volum [54] *K*.

Ferner wurden nachfolgende Stoffe dieser Gruppe verbrannt

	Verbrennung	Bildung
Aethylmerkaptan $C^2H^5.SH$	4557 *K*	144 *K*, [133] *K*
Methylsulfid $(CH^3)^2S$	4574 „	127 „ [116] „
Aethylsulfid $(C^2H^5)^2S$	7722 „	286 „ [202] „

Der Unterschied der Bildungswärmen der homologen Schwefelverbindungen ist grösser, als bei Kohlenwasserstoffen und Alkoholen; er beträgt rund 460 statt 442 *K* und schliesst sich den grösseren Differenzen bei den Halogenverbindungen etc. an.

Aus der reduzierten Bildungswärme des Methylmerkaptans, 438 *K*, erhält man nach Abzug des Wertes der drei Bindungen C — H, welche 450 *K* betragen, — 12 *K* für die Bildung der Bindungen C — S — H. Ebenso findet man für die Bindungen S — C — S aus dem Methylsulfid, dessen reduzierte Bildungswärme 883 *K* beträgt, den Wert — 17 *K*. Wenn man den Schwefel dampfförmig voraussetzte, so würden diese kleinen negativen Zahlen kleine positive Werte erlangen; eine Umrechnung auf isolierte Schwefelatome, analog wie das beim Kohlenstoff geschah, würde infolge der komplizierten Konstitution des Schwefeldampfes, S^6, diese positiven Werte beträchtlich vergrössern, doch liegt für diese Rechnung noch kein Material vor.

Aus den reduzierten Bildungswärmen des Schwefelkohlenstoffs und Kohlenoxysulfids, 130 und 757 *K*, erhält man für die Bindung C = S 65 und 80 *K*, welche Zahlen von S — C — S = — 17 *K* sehr verschie-

den sind. Eine doppelte Bindung von Schwefel und Kohlenstoff entbindet also viel mehr Energie, als zwei einfache. Beim Sauerstoff verhält es sich ähnlich.

2. **Rhodanide und Senföle.** Von Thomsen[1]) sind folgende Stoffe untersucht worden

	Verbrennung	Bildung
Rhodanmethyl $CH^3.SCN$	3990 *K*	— 314 *K*, — [320] *K*
Methylsenföl $CH^3.NCS$	3921 „	— 245 „ — [251] „
Allylsenföl C^3H^5NCS	6754 „	— 455 „ — [467] „

Die isomeren Verbindungen, Rhodanmethyl und Methylsenföl geben deutlich verschiedene Verbrennungs- und Bildungswärmen. Wegen der Unsicherheit über die Bindungswärme von Stickstoff und Kohlenstoff lässt sich über die von Schwefel und Stickstoff nichts unzweifelhaftes ermitteln. Thomsen berechnet (l. c. 345) einen negativen Wert; auch ist von Berthelot die Bildungswärme des festen Schwefelstickstoffs (S. 102) stark negativ gefunden worden.

§ 11. Aromatische Verbindungen.

1. **Benzol.** Die Verbrennungswärme des Benzols ist von Berthelot in den Jahren 1878 und 1881 gemessen worden, zuerst[2]) durch gewöhnliche Verbrennung in Sauerstoff, wobei 7760 (für die flüssige Verbindung) erhalten wurden, später[3]) nach der Explosionsmethode. Das Ergebnis war 7760 *K* für gasförmiges, 7832 *K* für flüssiges Benzol.

Auch Thomsen[4]) hat die Verbrennung des Benzols mehrmals ausgeführt. Die Zahlen, zu denen er gelangte, sind 7988, 8000, 7993 *K*, Mittel 7994 *K*. Daraus ergiebt sich die Bildungswärme — 125 und — [137] *K*.

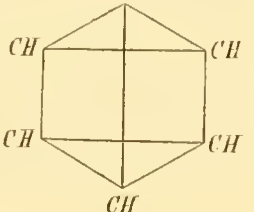
Auf Grundlage der früher (S. 302) bestimmten Konstanten für die Bindungswärme von Kohlenstoffatomen mit Wasserstoffatomen und untereinander, $r = 300\,K$, $v_1 = v_2 = 142\,K$ hat Thomsen einen Einblick in die Konstitution des Benzols zu gewinnen gesucht. Reduziert man die gefundene Bildungswärme durch Hinzufügung von $6 \times 383 \cdot 8\,K = 2303\,K$ auf isolierte Kohlenstoffatome (vgl. S. 302), so erhält man 2166 *K*. In derselben sind zunächst sechs Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen im Betrage von $6 \times 150 = 900\,K$ enthalten, für die Kohlenstoffbindungen bleiben 1266 *K* nach. Da es sich im Benzol nur um einfache oder zweifache Bindungen handeln kann, diese aber thermisch denselben Wert, 142 *K*, haben, so ist die Anzahl der Kohlenstoffbindungen 1266/142 = 8.92, sehr nahe an 9. Wenn also die Voraussetzung zutrifft, dass die

[1]) Th. U. IV, 196. [2]) A. ch. ph. (5) 13, 15. 1878.
[3]) ib. 23, 193. 1881. [4]) Th. U. IV. 59.

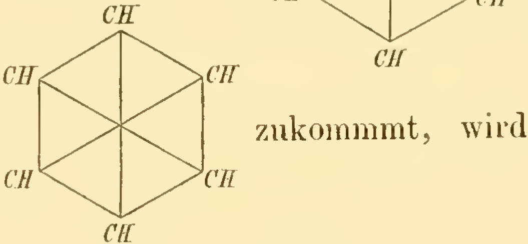
für Kohlenwasserstoffe der Fettreihe gültigen Konstanten auch auf das Benzol Anwendung haben, so müssen im Benzol neun einfache oder doppelte Bindungen vorhanden sein; sind aber überhaupt neun Bindungen vorhanden, so können es nur einfache sein, da doppelte bei 6 Atomen Kohlenstoff nicht in solcher Zahl möglich sind, weder allein, noch zusammen mit einfachen Bindungen.

Somit enthält das Benzol neun einfach Bindungen.[1]) Das mit dem Benzol isomere Dipropargyl entspricht, wie schon früher gezeigt wurde (S. 304), der auch chemisch begründeten Formel $CH^3 - C \equiv C - C \equiv C - CH^3$ mit drei einfachen und zwei dreifachen Bindungen, wenn man die Wärmetönung der dreifachen Bindung gleich Null setzt. Der Unterschied gegen Benzol beträgt $9 - 3 = 6$ einfache Bindungen im Betrage von 852 K; der Unterschied der Bildungswärme beträgt $972 - 137 = 835\,K$, also genügend nahe der berechneten Zahl.

Ob dem Benzol die Ladenburgsche Prismenformel



oder die der Kekuléschen nachgebildete



zukommmt, wird durch die Verbrennungswärme nicht entschieden. Betrachtet man die mitgeteilten Schlüsse als bindend, so dürfte die Wahl aus chemischen Gründen eher auf die zweite Formel fallen.

2. **Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.** Von Thomsen sind ausser dem Benzol noch Toluol, Mesitylen und Pseudocumol untersucht worden. Die Ergebnisse sind

	Verbrennung	Bildung	
Toluol, $C^6H^5.CH^3$	9557 K	$-35\,K$,	$-[53]\,K$
Mesitylen, $C^6H^3(CH^3)^3$	12823 „	5 „	$-[24]$ „
Pseudocumol $C^6H^3(CH^3)^3$	12815 „	13 „	$-[16]$ „

Vergleicht man die reduzierten Bildungswärmen mit den auf Grundlage der allgemeinen Konstanten und unter Annahme von neun einfachen Bindungen im Benzol berechneten, so findet man ziemlich gute Übereinstimmung

[1]) Die Entwicklung unterscheidet sich nur der Form nach (die ich für anschaulicher halte) von der, welche Thomsen (Th. U. IV, 272) gegeben hat.

	gefunden P	berechnet
Toluol	2635 *K*	2620 *K*
Mesitylen	3430 „	3504 „
Pseudocumol	3438 „	3504 „

Der grösste Fehler beträgt etwa 1/2 Proz. der Verbrennungswärme.

Stohmann[1]) verbrannte Naphtalin nach seiner Kaliumchloratmethode und erhielt 11898 *K* für $C^{10}H^8$. Die Bildungswärme wird darnach 532 *K* für den festen Zustand. Als Dampf bei 18° würde sie etwa 100 *K* weniger betragen; wir wollen sie auf annähernd 430 *K* setzen. Berechnen wir den Wert auf einzelne Kohlenstoffatome, so erhalten wir die reduzierte Bildungswärme 4268 *K*. Wenn die Konstitution des Naphtalins analog der von Thomsen für das Benzol angenommenen ist, so muss es 16 einfache Bindungen des Kohlenstoffs enthalten. Seine Bildungswärme wäre darnach $16 \times 142 + 8 \times 150 = 3472$ *K*, viel kleiner, als sie gefunden wurde. Ziehen wir 1200 *K* als die Bindungswärme der acht Wasserstoffatome von der beobachteten Bildungswärme ab, so erhalten wir 3068 *K*, entsprechend 21 bis 22 einfachen Bindungen, also mindestens halb so vielen, als der vorhandene Kohlenstoff überhaupt Valenzen hat, so dass für den Wasserstoff keine übrig bleiben. Die Bildungswärme des Naphtalins lässt sich also, wenn die Verbrennungswärme von Stohmann richtig bestimmt wurde, nach der Thomsenschen Theorie nicht erklären und ist ein Beweis gegen dieselbe, wenigstens gegen ihre allgemeine Gültigkeit. Die Thatsache erinnert daran, dass nach den optischen Verhältnissen im Benzol das Vorhandensein von drei Doppelbindungen nachgewiesen schien, während das Brechungsvermögen des Naphtalins nicht fünf Doppelbindungen ergiebt, wie die Theorie verlangt, sondern beinahe zwanzig (I, 449). Diese Thatsachen zeigen, wie gefährlich es ist, Regelmässigkeiten, die in bestimmten Körperklassen nachgewiesen sind, auf andere Reihen anzuwenden.

Stohmann hat ferner das Anthracen, $C^{14}H^{10}$, untersucht und die Verbrennungswärme 16460 *K* gefunden. Die empirische Bildungswärme ist 532 *K*, die reduzierte und auf gasförmige Substanz bezogene etwa 5600 *K*. Nach Abzug der Bindungswärme der zehn Wasserstoffatome bleiben 4100 *K*, welche 28 bis 29 einfachen Bindungen entsprechen, also wieder halb so vielen, als überhaupt Kohlenstoffvalenzen da sind. Auch das Anthracen bildet einen Widerspruch gegen Thomsens Theorie, immer vorausgesetzt, dass die Verbrennungswärme richtig bestimmt ist.

---

[1]) J. pr. Ch. 31, 295. 1885.

Wenn wir die Bildungswärmen des Naphtalins und Anthracens nach Thomsens Prinzipien mit Annahme der grösstmöglichen Zahl von Kohlenstoffbindungen, nämlich 16 und 23 berechnen, so fallen die Bildungswärmen um etwa 700 *K* kleiner, die Verbrennungswärmen also um ebensoviel höher aus. Es würde das einen Versuchsfehler von 6, resp. über 4 Proz. bedingen, was angesichts der meist viel besseren Übereinstimmung der nach der Kaliumchloratmethode gefundenen Verbrennungswärmen mit anderweitig bestimmten nicht sehr wahrscheinlich ist. Am besten liesse sich der vorhandene Zweifel schlichten, wenn Thomsen selbst das Naphtalin in seinen Apparaten untersuchte, damit die Zahl völlig vergleichbar mit seinen anderen ist.

Im Anschluss an die eben erwähnten Benzolderivate mögen die wenigen Bestimmungen an anderen, hierhergehörigen Kohlenwasserstoffen erwähnt werden, welche als Wasserstoffadditionsprodukte von Benzolkohlenwasserstoffen aufgefasst werden können.

	Verbrennungswärme
Tereben, $C^{10}H^{16}$	14500 *K*
Terpentinöl, $C^{10}H^{16}$	14759 „
Citronenöl, $C^{10}H^{16}$	14905 „
Hexahydrotoluol, $C^{7}H^{14}$	10950 „

Die drei ersten Messungen rühren von Favre und Silbermann,[1]) die letzte von Luginin[2]) her.

3. **Halogenderivate des Benzols.** Von den zahlreichen Stoffen dieser Gruppe ist nur das Monochlorbenzol von Thomsen[3]) untersucht worden. Es wurde mit sauerstoffreicher Luft vergast und gab bei der Verbrennung 7512 *K*, woraus sich die Bildungswärme — 112 und — [124] *K* ergiebt.

Versucht man die früher (S. 309) für Halogenverbindungen gefundenen Konstanten auf das Chlorbenzol anzuwenden, so gelangt man unter der Annahme von neun einfachen Kohlenstoffbindungen zu einem Ergebnis, welches gut mit der Messung übereinstimmt. Die reduzierte Bildungswärme beträgt gemessen 2179 *K*, berechnet 2177 *K*. Man darf diese Übereinstimmung nicht als einen neuen Beweis für die Konstitution des Benzols mit neun einfachen Verbindungen auffassen, sondern nur als einen Beweis, dass sich das Chlorbenzol zum Benzol verhält, wie das Chloräthyl zum Aethan.

[1]) A. ch. ph. (3) 34, 439. 1852.
[2]) C. r. 93, 274. 1881.
[3]) Th. U. IV, 101.

4. **Nitroverbindungen.** Der Eintritt der Nitrogruppe in aromatische Verbindungen findet nach Berthelot[1]) unter stets fast gleicher, rund 360 *K* betragender Wärmeentwicklung statt. Es wurden folgende Vorgänge untersucht:

Benzol	$C^6H^6 + HONO^2 = C^6H^5NO^2 + H^2O + 366\ K$
Nitrobenzol	$C^6H^5NO^2 + HONO^2 = C^6H^4.(NO^2)^2 + H^2O + 364\ K$
Chlorbenzol	$C^6H^5Cl + HONO^2 = C^6H^4Cl.NO^2 + H^2O + 364\ K$
Benzoesäure	$C^6H^5COOH + HONO^2 = C^6H^4NO^2.COOH + H^2O + 364\ K.$

Die ziemlich komplizierten Methoden, welche Berthelot anwenden musste, lassen diese grosse Übereinstimmung als ziemlich bemerkenswert erscheinen.

5. **Sulfonsäuren.** Berthelot[2]) hat die Bildungswärme der Benzolsulfonsäure, $C^6H^5.SO^2OH$, aus Benzol und rauchender Schwefelsäure gemessen, indem er die beiden Stoffe innerhalb eines Reagensglases, das sich im Calorimeter befand, in Wechselwirkung treten liess, und den Inhalt des ersteren alsdann mit dem Wasser des Calorimeters vermischte. Durch einen besonderen Versuch war die Wärmemenge festgestellt worden, welche die Schwefelsäure allein beim Verdünnen ergab. Das Ergebnis ist, auf verdünnte Säure berechnet

$$C^6H^6 + H^2SO^4Aq = C^6H^5.SO^2OHAq - 26\ K.$$

Die Bildung der Benzolsulfonsäure in verdünnter Lösung würde also Wärme absorbieren. Der thatsächliche Vorgang erfolgt unter erheblicher Wärmeentwicklung, welche von der Wirkung des gebildeten Wassers auf die überschüssige Schwefelsäure herrührt.

Berthelot hat ferner die Neutralisationswärme der Benzolsulfonsäure mit Baryt zu 274 *K*, mit Natron zu 136 *K* ($= \frac{1}{2}$ 272 *K*) bestimmt; die Zahlen stehen denen der Salzsäure ganz nahe. Die Lösungswärmen einiger Salze betragen:

$C^6H^5.SO^2ONa$	$-8{\cdot}2\ K$
$C^6H^5.SO^2ONa.4H^2O$	$-34{\cdot}2$ „
$(C^6H^5SO^2O)^2Ba$	$+26{\cdot}3$ „
$(C^6H^5SO^2O)^2Ba.3H^2O$	$-26{\cdot}4$ „

Analoge Versuche mit Toluol gaben ganz entsprechende Zahlen, so

$$C^7H^8 + H^2SO^4Aq = C^7H^7SO^2OHAq - 14\ K.$$

[1]) A. ch. ph. (5) 9, 316. 1876.
[2]) A. ch. ph. (5) 9, 297. 1876.

6. **Amidverbindungen.** Thomsen[1]) hat die Verbrennungswärme des Anilindampfes zu 8385 *K* bestimmt. Die Bildungswärme ist demgemäss — 175 und — [192] *K*. Die Zahl entfernt sich sehr von denen, die nach Analogie der übrigen primären Amine zu erwarten wäre, und entspricht nach Thomsens Rechnungen gerade der üblichen Formel $C^6H^5.NH^2$, während die Bildungswärmen der primären Amine der Alkoholradikale ihm das Vorhandensein von fünfwerthigem Stickstoff wahrscheinlich machen. Indessen dürfte doch die Annahme rationeller erscheinen, dass der Stickstoff von dem negativen Phenyl mit anderer Kraft gebunden ist, als vom positiven Methyl oder Aethyl.

Anilin ist, wie bekannt, eine ziemlich schwache Basis; seine neutralen Salze reagieren sauer und lassen sich wie freie Säuren titrieren, da Anilin auf die Indikatoren keine Reaktion ausübt. Dem entspricht auch die geringe von Thomsen (S. 151) beobachtete Neutralisationswärme.

Die interessante Frage, wie sich die isomeren Substitutionsprodukte der Benzolderivate thermochemisch verhalten, ist von Luginin[2]) an mehreren Reihen derartiger Verbindungen untersucht worden. Folgende Ergebnisse gab Anilin und seine Abkömmlinge

	Neutralisationswärme mit Salzsäure	Lösungswärme der Base	Lösungswärme des Salzes
Anilin, $NH^2C^6H^5$	74 *K*	— 1 *K*	— 27·4 *K*
p-Toluidin, $NH^2C^6H^4CH^3$	82 „	— 37 „	— 35·3 „
o-Chloranilin, $NH^2C^6H^4Cl$	63 „	— 6 „	— 43·8 „
m-Chloranilin, $NH^2C^6H^4Cl$	66 „	— 8 „	— 39·3 „
p-Chloranilin, $NH^2C^6H^4Cl$	72 „	— 51 „	— 34·9 „
p-Nitroanilin, $NH^2C^6H^4NO^2$	18 „	— 37 „	

Wie man sieht, entwickeln alle Aniline bei der Neutralisation weit weniger Wärme, als ihre Stammsubstanz, das Ammoniak. Die substituierten Aniline verhalten sich verschieden. Der Eintritt von CH^3 erhöht die Neutralisationswärme, der von Chlor oder Nitryl vermindert sie, und zwar übt das letztere einen weit grösseren Einfluss aus, als das Chlor. Die drei isomeren Chloraniline verhalten sich verschieden; die grösste Neutralisationswärme hat die Para-, die kleinste die Ortho-Verbindung.

Die Schlussfolgerungen, welche aus diesen Ergebnissen über den Einfluss der Konstitution auf die basischen Eigenschaften gezogen werden können, sollen an späterer Stelle Besprechung finden; hier will ich

[1]) Th. U. IV, 143.

[2]) A. ch. ph. (5) 17, 229. 1879.

nur daran erinnern, dass die Neutralisationswärme für sich kein Mass der Affinität ist.

7. **Phenole.** Thomsen[1]) hat das gewöhnliche Phenol, $C^6H^5.OH$ sowie dessen Methyläther, das Anisol, $C^6H^5.OCH^3$ verbrannt und erhielt

	Verbrennung	Bildung
Phenol	7688 *K*	181 *K*, [166] *K*
Anisol	9363 „	159 „ [138] „

Berechnet man unter der Annahme von neun einfachen Bindungen im Benzol die Bildungswärme der Atomgruppe C — O — H im Phenol in derselben Weise, wie das (S. 320) bei den Alkoholen geschah, so findet man den Wert 441 *K*, welcher mit dem übereinstimmt, welchen die eigentlichen Alkohole ergeben. Schon beim Chlorbenzol hatten wir eine ähnliche Übereinstimmung. Auch schliesst das Anisol sich ganz den Äthern an.

Auch Stohmann[2]) hat Phenol, aber in fester Form, verbrannt, und 7220 *K* erhalten.

Thymol, $C^{10}H^{14}O$, gab demselben 13284 *K* bei der Verbrennung.

Die Verwandtschaft des Phenols, C^6H^5OH, zu den Basen[3]) ist viel grösser, als die der Alkohole (S. 319). Dasselbe löst sich mit — 21 *K* in Wasser und giebt mit Natron eine Neutralisationswärme von 73 *K*, die weder durch einen Überschuss des einen, noch des anderen Stoffes wesentlich beeinflusst wird. Kali giebt den naheliegenden Wert 76 *K*. Ebenso wurde mit Kalk $148 = 2 \times 74$ *K*, mit Baryt $150 = 2 \times 75$ *K* erhalten, Ammoniak dagegen gab nur 20 *K*. Offenbar ist hier die Verbindung sehr unvollständig, denn ein Überschuss jedes der beiden Stoffe bringt eine merkliche Wirkung hervor, und beim Verdünnen erleidet die Lösung eine weitergehende Zersetzung, welche sich durch eine Wärmeabsorption verrät.

Ähnliche Untersuchungen, wie Luginin sie an substituierten Anilinen ausgeführt hat, liegen von demselben[4]) an den substituierten Phenolen vor. Nachstehend sind die Zahlenergebnisse verzeichnet

	Neutralisationswärme mit Natron	Lösungswärme der Substanz
Phenol, $C^6H^5.OH$	74 *K*	— 21·0 *K*
o-Nitrophenol, $C^6H^4(NO^2).OH$	93 „	— 32·8 „
p-Nitrophenol, $C^6H^4(NO^2).OH$	89 „	— 48·4 „
m-Monochlorphenol, $C^6H^4Cl.OH$	78 „	— 6·5 „
Dichlorphenol (Siedep. 213°), $C^6H^3Cl^2.OH$	91 „	— 43 „
Trinitrophenol, $C^6H^2(NO^2)^3OH$	138 „	— 71 „

[1]) Th. U. IV, 171. [2]) J. pr. Ch. 31, 304. 1885.
[3]) Berthelot, A. ch. ph. (4) 29, 290. 1873. [4]) A. ch. ph. (5) 17, 263. 1879.

Die erste und die letzte Reihe rührt von Berthelot[1]) her. Die Substitution der negativen Elemente oder Radikale erhöht deutlich und progressiv die Neutralisationswärme.

Das Trinitrophenol hat eine Neutralisationswärme angenommen, die von der der Salz- und Salpetersäure nicht verschieden ist. Mit Kali erhielt Berthelot (l. c.) 137, mit Ammoniak 127 *K*. Die Lösungswärme der entsprechenden Salze — 100 und — 87 *K*; das Natronsalz zeigt — 64 *K*.

Monobromphenol[2]) vom Schmelzpunkt 64° hat in flüssigem Zustande zwischen 18° und 77° die Molekularwärme 0·546 *K* im festen 0·459 zwischen 13° und 51°.

In Natron löst sich die feste Substanz mit 44 *K*, die flüssige mit 74 *K*; die Neutralisationswärme im gelösten Zustande beträgt 81 *K*. Daraus folgt die Lösungswärme des festen Stoffes gleich 37 *K*, die des flüssigen gleich 7 *K* und die Schmelzwärme gleich 30 *K*.

Für Bibromphenol vom Schmelzpunkte 40° fand derselbe die Molekularwärme der flüssigen Substanz zu 0·614 *K*, die Neutralisationswärme des festen Stoffes gleich 49 *K*, des flüssigen gleich 85 *K*; die Schmelzwärme ist daher 36 *K*.

Das symmetrische Tribromphenol (Schmelzp. 92°) löst sich in Natron mit 54 *K*.

Die Substitutionsvorgänge selbst, welche für die Entwicklung der organischen Chemie so ausserordentlich wichtig gewesen sind, lassen sich thermochemisch nur in den seltensten Fällen unmittelbar untersuchen. Einige derartige Fälle sind von Berthelot und Werner[3]) bearbeitet worden. Bekanntlich giebt Phenol mit Bromwasser einen Niederschlag von symmetrischem Tribromphenol. Der Vorgang erfolgt so schnell und exakt, dass er thermochemisch verwertet werden kann. Es wurden folgende Reaktionen gemessen

$$C^6H^5OH\,Aq + 6\,Br\,Aq = \mathbf{C^6H^2Br^3OH} + 3\,H\,Br\,Aq + 684\,K$$
$$C^6H^4Br\,OH\,Aq + 4\,Br\,Aq = \mathbf{C^6H^2Br^3OH} + 2\,HBr\,Aq + 421\,K$$
$$\mathbf{C^6H^3Br^2OH} + 2\,Br\,Aq = \mathbf{C^6H^2Br^3OH} + HBr\,Aq + 219\,K.$$

Die Schmelzwärme des Monobromphenols wurde zu 30 *K* bestimmt, so dass man für die Bildung der festen Substitutionsprodukte aus gelöstem Phenol und gelöstem Brom hat

[1]) A. ch. ph. (4) 29, 305. 1873.
[2]) Werner, A. ch. ph. (6) 3, 567. 1884.
[3]) A. ch. ph. (6) 3, 551. 1884.

Monobromphenol	263 *K*	
Bibromphenol	465 „	$= 2 \times 233$ *K*
Tribromphenol	684 „	$= 3 \times 228$ „

Die Zahlen sind für je ein Atom Brom fast gleich, doch nehmen sie etwas ab.

Bei der Einwirkung von vier Molekeln Brom wird auch der Wasserstoff des Hydroxyls substituiert, und es entsteht $C^6H^2Br^3.OBr$. Die entsprechende Wärmetönung beträgt nach Werner[1]) 737 *K*, also nur 53 *K* für die vierte Molekel, während die drei anderen je 230 *K* gaben. Dem entspricht die lockere Bindung des letzten Bromatoms, welches leicht, z. B. durch Jodkalium herausgenommen wird.

8. **Mehrwertige Phenole.** Von Stohmann[2]) sind nachstehende auf feste Stoffe bezogene Verbrennungswärmen bestimmt worden, denen ich die Bildungswärmen beifüge

	Verbrennung	Bildung
Resorcin $C^6H^6O^2$	6708 *K*	1160 *K*
Brenzkatechin $C^6H^6O^2$	6683 „	1185 „
Pyrogallol $C^6H^6O^3$	6163 „	1705 „

Über die Neutralisationsverhältnisse mehrwerthiger Phenole haben Berthelot und Werner[3]) Untersuchungen angestellt. Beim Zusatz von je einem Äquivalent Natron wurden folgende Wärmetönungen erhalten

	erstes	zweites	drittes Äq. Natron
Resorcin, $C^6H^4(OH)^2$	82·3 *K*	73·6 *K*	7·1 *K*
Hydrochinon, $C^6H^4(OH)^2$	80·0 „	63·6 „	12·0 „
Brenzkatechin, $C^6H^4(OH)^2$	62·6 „	14·1 „	6·1 „
Orcin, $C^7H^6(OH)^2$	82·5 „	70·3 „	4·3 „
Phloroglucin, $C^6H^3(OH)^3$	83·5 „	83·7 „	15·4 „
Pyrogallol, $C^6H^3(OH)^3$	64·0 „	63·9 „	10·2 „

Von den zweiwertigen Phenolen reagieren die beiden ersten stark mit zwei Äquivalenten Natron, während das dritte eine viel kleinere Wirkung zeigt. Die Orthoverbindung dagegen, das Brenzkatechin, erfährt schon vom zweiten Äequivalent Natron nur geringe Wirkung. Orcin verhält sich wie Resorcin.

Die beiden dreiwertigen Phenole zeigen dieselben Neutralisationsverhältnisse, wie die zweiwertigen, obwohl in chemischer Beziehung das eine mit benachbarter Stellung der Hydroxyle dem Brenzkatechin, das andere mit symmetrischer Stellung derselben dem Resorcin entspricht.

[1]) C. r. 100, 679. 1885.
[2]) J. pr. Ch. 31, 304. 1885.
[3]) C. r. 100, 586. 1885.

Schliesslich seien die Lösungswärmen mitgeteilt, die von denselben Autoren bestimmt wurden.

Resorcin	— 32·4 *K*	
Orcin	— 23.6 „	mit H^2O — 54·3 *K*
Hydrochinon	— 41·8 „	
Brenzkatechin	— 29·2 „	
Phloroglucin	— 16·4 „	mit $2H^2O$ — 66·7 *K*
Pyrogallol	— 37·1 „	

Dieselben Autoren haben[1]) später die mehrwertigen Phenole im Calorimeter bromiert, wie sie es mit dem Phenol ausgeführt haben (S. 371). Bei der Einwirkung von $3Br^2$ auf die wässerigen Lösungen wurde unter Fällung der Tribromsubstitutionsprodukte gefunden

Resorcin	642 *K*
Orcin	619 „
Phloroglucin	618 „

Mit anderen mehrwertigen Phenolen erhielten die Autoren keine Trisubstitutionsprodukte. Es scheint ihnen nicht bekannt zu sein, dass solche nur entstehen, wenn die drei Bromatome die symmetrische m-m-Stellung zu einander einnehmen können.

Saligenin, $C^6H^4(OH)CH^2OH$ oder o-Oxybenzylalkohol zeigt[2]) nach Bestimmungen von Berthelot den Charakter eines Phenols, indem es mit einem Äequivalent Natron 62 *K* giebt, mit dem zweiten keine Wärmeentwicklung. Die Lösungswärme ist — 32 *K*.

Salicylaldehyd, $C^6H^4(OH)COH$ verhält sich ganz ähnlich, das erste Äquivalent Natron giebt 80 *K*, das zweite nichts. Acetaldehyd reagiert (S. 344) ziemlich stark mit Natron, die Wirkung verschwindet aber bald mit der Verdünnung, und hier ist diese wegen der geringen Löslichkeit des Salicylaldehyds (1 Mol. auf 40 L) sehr gross. Die Lösungswärme des Aldehyds ist fast Null.

Ebenso verhält sich p-Oxybenyaldehyd; die Wärmewirkungen sind 91 und 0 *K*. Die Lösungswärme dieses festen Aldehyds ist — 49 *K*. Benzaldehyd giebt keine merkliche Wärmetönung bei der erforderlichen hohen Verdünnung (20 L); die Wirkung rührt also unzweifelhaft vom Phenol-Hydroxyl her.

Ähnlich wie das Phenol verhalten sich seine Homologen. Für p-Kresol, $C^6H^4(CH^3)OH$ fand Berthelot[3]) die Lösungswärme — 21 *K*. Ein Äquivalent Natron gab 78 *K*, ein weiteres halbes 4 *K*. Die ent-

[1]) C. r. 100, 688. 1885.
[2]) C. r. 101, 542. 1885.
[3]) C. r. 101, 687. 1885.

sprechenden Zahlen für die Orthoverbindung sind —21, 76 und 4 *K*, also fast identisch. Ihnen schliesst sich das Thymol, $C^6H^3(C^3H^7)(CH^3)OH$ an. Eine Lösung konnte nicht untersucht werden; der feste Stoff gab mit einem Äquivalent Natron 57 *K*, mit einem zweiten keine Wirkung.

Auch die beiden Naphtole entwickeln mit Natron Wärme. Sie müssen gleichfalls in festem Zustande untersucht werden; ein Äquivalent Natron giebt 28 *K* mit der α-, 22 *K* mit der β-Verbindung. Weiteres Alkali ist ohne erhebliche Wirkung.

Alizarin oder Dioxyanthrachinon entwickelt mit einem Äquivalent Natron 52 *K*, mit einem zweiten nur 6 *K*, obwohl zwei Hydroxyle vorhanden sind.

Endlich hat Berthelot die Bildungswärme des grünen Chinhydrons aus Chinon und Hydrochinon gemessen. Die Lösungswärme der letzteren ist +40 *K* und —42 *K*. Die Bildung der grünen Verbindung erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wenn sie sich krystallinisch ausscheidet; hat man so verdünnte Lösungen genommen, dass dies unterbleibt, so beschränkt sich die Wärmewirkung auf 5 bis 6 *K*. Unter Rücksicht auf die Lösungswärme des Chinhydrons ergiebt sich für die Bildung desselben in fester Gestalt aus den Lösungen der Bestandteile 172 *K*, aus den festen Bestandteilen 90 *K*.

9. **Aromatische Säuren.** Folgende Verbrennungswärmen aromatischer Säuren sind von Stohmann[1]) gemessen worden:

	Verbrennung	Bildung
Benzoesäure, $C^7H^6O^2$	7663 *K*	1175 *K*
Salicylsäure, $C^7H^6O^3$	7124 „	1714 „
Phtalsäure, $C^8H^6O^4$	7570 „	2438 „

Mit Benzoesäure hat Berthelot[2]) einige Bestimmungen ausgeführt. Die Lösungswärme der Säure ergab sich ungefähr gleich —65 *K*, ferner ist

Basis	Neutralisationswärme	Lösungswärme des Salzes
Ammoniak	122	—26·9
Kali	134	—14·8
Natron	135	+7·8
Kalk	272	+46·8

Substitutionsprodukte der Benzoesäure sind von Luginin[3]) untersucht. Metanitrobenzoesäure giebt mit Natron 128 *K* in gelöstem Zu-

[1]) J. pr. Ch. 31, 303. 1885.
[2]) A. ch. ph. (4) 29, 329 und 346. 1874.
[3]) A. ch. ph. (5) 17, 259. 1879.

stande, also weniger als Benzoesäure, obwohl sie stärker ist, als diese. Die Lösungswärme der Säure beträgt — 51 *K*, die des Natronsalzes — 12·7 *K*.

Metaamidobenzoesäure hat die Neutralisationswärme 92·6 *K*, die Lösungswärme — 41·6 *K*. Die des Natronsalzes beträgt + 13·6 *K*.

Mit Salzsäure entwickelt die Amidobenzoesäure 27·5 *K*.

Die Salicyl- oder o-Oxybenzoesäure hat gleichzeitig die Eigenschaften einer Monocarbonsäure und eines Phenols. Sie giebt nach den Messungen von Berthelot[1]) im festen Zustande mit einem Äquivalent Natron 53 *K*; das zweite Äquivalent des letzteren entwickelt weitere 20 *K*, welche bei starker Verdünnung wieder verbraucht werden.

Neuere Messungen, die derselbe Autor in Gemeinschaft mit Werner[2]) ausgeführt hat, geben etwas andere Resultate. Beim successiven Zusatz von je einem Äquivalent Natron wurde erhalten

	erstes	zweites	drittes Äq. Natron
Salicylsäure	129 *K*	8 *K*	—
m-Oxybenzoesäure	128 „	82 „	7 *K*
p-Oxybenzoesäure	127 „	88 „	7 „

Während die Salicylsäure bei einem Überschuss von Natron nur eine ganz geringe Wärmeentwicklung zeigt, reagieren die beiden anderen Säuren etwa wie Phenol. Im Zusammenhang damit steht, dass Salicylsäure sich mit Phenolphtalein scharf titrieren lässt, die beiden anderen Oxybenzoesäuren dagegen nicht.

Mit dem Verhalten der Dioxybenzole (S. 372) zeigt sich insofern eine Analogie, als das in der Orthostellung befindliche Hydroxyl in verdünnter Lösung keinen sauren Charakter aufweist.

Die Lösungswärmen der drei Oxybenzoesäuren sind in der obigen Reihenfolge — 64, — 62 und — 56 *K*. Die krystallisierte p-Oxybenzoesäure, $C^7H^6O^3.H^2O$ löst sich mit — 34 *K*.

Bei der Einwirkung des Broms auf die Oxybenzoesäuren[3]) geben die o- und p-Verbindung Kohlensäure und Tribromphenol unter Entwicklung von 721 und 701 *K*; m-Oxybenzoesäure verhält sich anders, indem sie nicht Kohlensäure abspaltet, sondern ein Trisubstitutionsprodukt bildet.

Von den zahlreichen Dioxybenzoesäuren hat Berthelot[4]) die Protocatechusäure (COOH:OH:OH = 1:3:4) untersucht. Das erste Äquivalent Natron gab 129 *K*, das zweite 76, das dritte 1 *K*. Es macht sich ausser

[1]) A. ch. ph. (4) 29, 320. 1875.
[2]) C. r. 100, 1568. 1885.
[3]) C. r. 101, 290. 1885.
[4]) C. r. 101, 543. 1885.

dem Carboxyl nur ein Phenol-Hydroxyl geltend und das zweite, zu jenem in der Orthostellung befindliche wirkt ebensowenig, wie im Brenzkatechin (S. 372).

Im Widerspruch dazu zeigt Gallussäure, $C^6H^2(OH)^3COOH$, bei welcher die drei Hydroxyle in benachbarter Stellung stehen, auch mit dem vierten Äquivalent Natron eine Wirkung, wenn auch keine starke. Berthelot fand

Äq.	Natron	Kali
1tes	131 *K*	132 *K*
2 ,,	73 ,,	71 ,,
3 ,,	60 ,,	62 ,,
4 ,,	27 ,,	30 ,,
5 ,,	10 ,,	5 ,,

Wenn in den Oxybenzoesäuren der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradikale ersetzt ist, so hört die Phenolfunktion auf. Dem entsprechend giebt Anissäure, $C^6H^4(OCH^3).COOH$ oder Methylparaoxybenzoesäure mit einem Überschuss von Natron keine Wirkung. Die freie Säure ist so wenig löslich in Wasser, dass Berthelot[1]) sie im festen Zustande mit äquivalenter Natronlösung behandelte; es wurden 51 *K* gefunden. Nimmt man die Neutralisationswärme der gelösten Säure zu 130 *K* an, so folgt als Lösungswärme — 79 *K*. Ein weiteres Äquivalent Natron ist ohne Wirkung auf die entstandene Flüssigkeit.

Im Methylester der Salicylsäure, $C^6H^4(OH)COO.CH^3$ zeigt sich das Hydroxyl insofern wirksam, als derselbe sich in Natron löst, und dabei 40 *K* entwickelt. Ein zweites Äquivalent Natron giebt nur noch 2 *K*.

Das Hydroxyl der Mandelsäure oder Phenylglycolsäure, $C^6H^5.CH^2(OH)COOH$ entspricht dem der Glycol- und Milchsäure, und zeigt demgemäss nur geringe Wirkung mit Natron. Es gab je ½ Äquivalent Natron 67, 69 und 2 *K*. Die Lösungswärme ist — 31 *K*.

Isomer mit der Anissäure ist das Vanillin, der Methyläther des Protokatechualdehyds, $C^6H^3(OH)(OCH^3)COH$. Gegen Natron wirkt nur das freie Hydroxyl, denn das erste Äquivalent giebt 93 *K*, das zweite hat keine Wirkung. Die Lösungswärme ist — 52 *K*.

Die Vanillinsäure, $C^6H^3(OH)(OCH^3)COOH$ entwickelt mit je einem Äquivalent Natron folgeweise 126, 97 und 14 *K*. Es zeigt sich noch beim dritten Äquivalent eine merkliche Wirkung, obwohl nur zwei vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind. Lösungswärme — 52 *K*.

---

[1]) C. r. 101, 651. 1885.

Wird auch das zweite Hydroxyl der Protokatechusäure in Oxymethyl verwandelt, so entsteht die Veratrumsäure, $C^6H^3(OCH^3)^2.COOH$. Natron wirkt auf die feste Substanz mit 69 *K*; die Lösung entwickelt mit einem Überschuss von Natron keine Wärme mehr, wie sich das voraussehen liess. Ebenso verhält sich die Piperonylsäure (Methylenprotokatechusäure) $C^6H^3(O^2CH^2)COOH$, deren Lösungswärme in Natron 39 *K* beträgt. Der Aldehyd dieser Säure, das Piperonal giebt mit Natron keine Wärmewirkung.

Desgleichen reagieren nicht mit Natron: Anisaldehyd $C^6H^4(OCH^3)COH$, Anisalkohol $C^6H^4(OCH^3)CH^2OH$, Anisol $C^6H^5OCH^3$, Anethol $C^6H^4(C^3H^5)OCH^3$. Salicin, das Glucosid des o-Oxybenzlalkohols, entwickelt dagegen 58, 9 und 0 *K*.

Die sechsbasische Mellithsäure erweist sich auch thermochemisch als solche; Berthelot[1]) fand

1tes	Äq.	Natron	148 *K*
2 ,,	,,	,,	147 ,,
3 ,,	,,	,,	148 ,,
4 ,,	,,	,,	136 ,,
5 ,,	,,	,,	129 ,,
6 ,,	,,	,,	126 ,,

Mit einem Überschuss von Natron sind leider keine Versuche gemacht worden.

Mekonsäure gab successive 144, 136, 87 und 7 *K*; sie erweist sich, wie auch aus den chemischen Verhältnissen geschlossen wurde, als eine zweibasische Oxysäure, deren Hydroxyl Phenolfunktion hat.

Chinasäure, $C^6H^7(OH)^4COOH$ giebt[2]) mit einem Äquivalent Natron 132 *K*, mit Kali 134 *K*; ein Überschuss von Alkali bringt keine Wirkung weiter hervor. Die vier Hydroxyle zeigen also nicht den Charakter von Phenol-Hydroxylen.

Camphersäure, $C^6H^9(C^2H^5)(COOH)^2$ hat, wie nach ihrer anderweit ermittelten Konstitution zu erwarten ist, die charakteristischen Eigenschaften zweibasischer Säuren. Das erste Äquivalent Natron giebt 136 *K*, das zweite 127 *K*, das dritte fast keine Wirkung, 5 *K*.

10. **Diazoverbindungen.** Das salpetersaure Diazobenzol, $C^6H^5N^2.NO^3$ ist infolge seiner explosiven Eigenschaften als Zündmasse vorgeschlagen worden. Berthelot und Vieille[3]) haben einige calorimetrische Experimente mit dieser Substanz gemacht.

---

[1]) C. r. 101, 685. 1885.

[2]) C. r. 101, 545. 1885.

[3]) A. ch. ph. (5) 27, 194. 1882.

Zuerst liessen sie dieselben in einer Atmosphäre von Sauerstoff verbrennen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung

$$2\,C^6H^5N^3O^3 + 23\,O = 12\,CO^2 + 5\,H^2O + 3\,N + 2 \times 7829\,K.$$

Die Zahl gilt für konstanten Druck; für konstantes Volum ist sie 7839 K. Die Bildungswärme ergiebt sich daraus

$$6\,C + 5\,H + 3\,N + 3\,O = C^6H^5N^3O^3 - 303\,K.$$

Sie ist also negativ, entsprechend den explosiven Eigenschaften der Substanz.

Die Explosion in einer Stickstoffatmosphäre entwickelt viel weniger Wärme 1148 K. Die Zersetzung ist eine sehr verwickelte, es hinterbleibt eine stickstoffreiche Kohle und unter den gebildeten Gasen finden sich Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Cyanwasserstoff und Grubengas.

11. **Furfurangruppe.** Thomsen[1]) hat die Verbrennungswärme des Thiophens zu 6101 K bestimmt. Aus

$$C^4H^4S + 12\,O = 4\,CO^2 + SO^2 + 2\,H^2O + 6106\,K$$

folgt die Bildungswärme

$$4\,C + 4\,H + S = C^4H^4S - 150\,K$$

und bei konstantem Volum $-[156]\,K$.

Die von Thomsen aus diesem Ergebnis gezogenen Schlussfolgerungen über die Konstitution des Thiophens sind mit der ganzen Unsicherheit behaftet, welche die Anwendung stöchiometrischer Regeln, die für gewisse Gebiete gültig befunden sind, auf unbekannte Gebiete mit sich bringt, und ich verzichte daher auf ihre Wiedergabe.

Pyridin, C^5H^6N gab die Verbrennungswärme 6751 K, die Bildungswärme — 193 und — [205] K (l. c. 144). Die entsprechenden Werte für Piperidin, $C^5H^{11}N$ sind 8338, 270 und [241] K. Auch hier kann ich auf die theoretischen Schlussfolgerungen nur hinweisen.

Siebentes Kapitel.

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

1. **Der Arbeitswert der Wärme.**[2]) Die chemische Energie lässt sich, wie schon früher bemerkt wurde, nicht unmittelbar und vollständig

[1]) Th. U. IV, 194.

[2]) Dies vorliegende Kapitel stützt sich fast ausschliesslich auf Clausius, Mechan. Wärmetheorie I, Braunschweig 1876.

in mechanische umwandeln; meist erscheint als Zwischenform die Wärme, zuweilen elektrische Energie. Für die Verwertung der chemischen Energie zu Arbeitsleistungen aller Art ist es somit von Bedeutung, die Gesetze kennen zu lernen, nach welcher Wärme in andere Energieformen wandelbar ist.

Denken wir uns eine beliebige Anzahl Körper in beliebiger Anordnung, so wird, wenn alle gleiche Temperaturen haben, eine gegenseitige thermische Beeinflussung nicht stattfinden können. Trotzdem jeder Körper eine bestimmte Menge Energie in Form von Wärme enthält, wird dieselbe keinerlei Veränderung des Systems bewirken und insbesondere nicht die geringste mechanische Arbeit leisten können. Dies wird erst möglich, wenn Körper von verschiedener Temperatur sich berühren. Indem der eine sich abkühlt, der andere sich erwärmt, finden Änderungen der Form oder des Volums, allgemein räumliche Änderungen statt, aus welchen sich durch passende Anordnung mechanische Arbeit gewinnen lässt. Darin liegt ein fundamentaler Unterschied gegen mechanische Energie. Während diese unbeschränkt in andere Energieformen verwandelbar ist, wie z. B. am Pendel sich rythmisch aktuelle Energie in potentielle und potentielle in aktuelle umsetzt, ist die Umwandlungsfähigkeit der Wärme eine beschränkte und in erster Linie davon abhängig, dass Temparaturdifferenzen vorhanden sind.

Eine weitere Überlegung lehrt, dass selbst diejenige Wärmemenge, die ein wärmerer Körper abgeben kann, bis er auf die Temperatur seiner Nachbarkörper gelangt, nicht vollständig in mechanische Energie übergehen kann. Denken wir uns der Einfachheit wegen das System aus zwei Körpern bestehend, etwa ein heisses Eisen und eine kalte Gasmasse, welche unter irgend einem Drucke steht. Senkt man das Eisen in das Gas, so erfährt dieses eine Drucksteigerung und kann durch Ausdehnung Arbeit leisten. Dabei muss aber nothwendig ein Teil der Wärme in das Gas übergehen und dieses erwärmen, und am Ende des Vorganges ist ein Teil der vom heissen Eisen zugeführten Wärme in Arbeit verwandelt, ein anderer Teil ist vom wärmeren Körper in den kälteren übergegangen.

Dies Verhalten ist ein allgemeines. Wenn man aus Wärme Arbeit gewinnen will, muss stets gleichzeitig Wärme aus einem wärmeren Körper in einen kälteren übertreten. Diese Notwendigkeit ist schon 1824 von S. Carnot erkannt worden; sie hat denselben veranlasst, den Übergang der Wärme von höherer zu niederer Temperatur mit dem Falle eines Gewichtes zu vergleichen und in dem Übergang selbst die Quelle der Arbeitsleistung zu sehen, welche z. B. Dampfmaschinen liefern.

2. **Der Grundsatz von Clausius.** Nachdem erkannt worden war, dass die Gewinnung von Arbeit einen äquivalenten Verbrauch anderer Energie voraussetzt, konnte diese Meinung nicht länger festgehalten werden. Neben dem Abfall der Wärme zu niederer Temperatur muss, wie es auch experimentell erwiesen wurde, eine der gewonnenen Arbeit entsprechende Wärmemenge verbraucht werden und verschwinden. Nun hatte Carnot bereits bewiesen, dass einem bestimmten Wärmeübergang eine bestimmte Arbeitsmenge entspricht, die von den beiden Temperaturen und der Wärmemenge abhängt, nicht aber von der Natur der Körper. Der Beweis ist aber an die erwähnte falsche Annahme gebunden, und fällt mit dieser.

Clausius zeigte [1]) aber später, dass die von Carnot entwickelte Betrachtungsweise sich mit Nutzen auf das Problem auch in seiner neuen und richtigeren Fassung anwenden lässt. Dabei geht er von einem Grundsatz aus, welcher ein Ausdruck der allgemeinen Erfahrung ist, dass Körper, welche gleiche Temperatur haben, sich gegenseitig thermisch nicht mehr beeinflussen, und welchen er folgendermassen formuliert:

Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Um auf dieser Grundlage den verbesserten Carnotschen Satz zu beweisen, dass das Verhältnis der in Arbeit verwandelbaren Wärme zu der von höherer zu niederer Temperatur übergehenden Wärme von der Natur der Stoffe nicht abhängig ist, denken wir uns einen Stoff, etwa ein Gas, eine Reihe von Veränderungen erfahrend, die so beschaffen sind, dass er schliesslich wieder seinen Anfangszustand erreicht oder einen Kreisprozess durchmacht. Wenn man diese Änderungen so einrichtet, dass der Stoff bei hoher Temperatur und starkem Druck sich ausdehnt, und bei niederer Temperatur und geringerem Druck wieder zusammengedrückt wird, so wird nach Vollendung des Kreisprozesses eine gewisse Wärmemenge Q in Arbeit verwandelt, und eine andere Wärmemenge Q_2 vom wärmeren Körper in den kälteren übergegangen sein. Ist ferner bei allen Veränderungen des Körpers die Bedingung festgehalten worden, dass dieselben auch im entgegengesetzten Sinne ausführbar sind, [2]) so kann man den Körper dieselben Änderungen in umgekehrter Weise erleiden lassen, und das Resultat wird sein, dass

[1]) Pogg. 78, 368. 1850.

[2]) Dazu ist erforderlich, dass die Wärmeübergänge infolge unbegrenzt kleiner Temperaturunterschiede, und die Volumänderung infolge unbegrenzt kleiner Druckunterschiede erfolgen.

die Wärmemenge Q aus Arbeit entsteht und gleichzeitig die Wärmemenge Q_2 von niederer zu höherer Temperatur übergeht. [1])

Mit einem zweiten Körper werde nun zwischen denselben Temperaturen ein Kreisprozess vorgenommen, durch welchen wieder die Wärmemenge Q in Arbeit verwandelt wird.

Die gleichzeitig von höherer zu niederer Temperatur übergehende Wärmemenge Q'_2 sei von Q_2 verschieden, und zwar sei $Q'_2 > Q_2$. Auch dieser Kreisprozess sei umkehrbar.

Es soll nun der erste Körper den Kreisprozess im direkten Sinne ausführen, wobei die Wärmemenge Q sich in Arbeit verwandelt und Q_2 auf niedere Temperatur übergeht. Die der Wärmemenge Q entsprechende Arbeit werde dann verwendet, um den umgekehrten Kreisprozess mit dem zweiten Körper auszuführen, dessen Ergebnis die Umwandlung der Arbeit in Wärme Q und die Überführung der Wärmemenge Q'_2 auf die höhere Temperatur ist. Das Gesamtresultat ist folgendes. Die Wärmemenge Q ist zuerst in Arbeit, und diese Arbeit ist wieder in die Wärmemenge Q verwandelt worden, so dass schliesslich keine Veränderung nachblieb. Ferner ist aber die Wärmemenge Q_2 von der höheren zur niederen, und Q'_2 von der niederen zu höheren Temperatur übergegangen, und da nach der Annahme $Q'_2 > Q_2$ ist, so ist das Endresultat ein Übergang der positiven Wärmemenge $Q'_2 - Q_2$ von der niederen zur höheren Temperatur, ohne dass irgend eine andere Veränderung stattgefunden hat. Dies wäre aber ein Übergang „von selbst", der dem Grundsatz von Clausius widerspricht.

Ist $Q'_2 < Q_2$, so braucht man nur den zweiten Körper den direkten und den ersten den umgekehrten Kreisprozess durchmachen zu lassen, um wiederum einen unkompensierten Wärmeübergang von unten nach oben zu erhalten, der nach dem Grundsatze nicht stattfinden kann. Ist also weder $Q'_2 > Q_2$, noch $Q'_2 < Q_2$, so muss notwendig $Q'_2 = Q_2$ sein, d. h. das Verhältnis der in Arbeit umwandelbaren zur übergehenden Wärme ist von der Natur des Stoffes unabhängig.

3. **Carnots Kreisprozess.** Das Verhältnis von umwandelbarer Wärme zur übergehenden ist von den Temperaturen abhängig, zwischen denen die Vorgänge sich abspielen. Es wird aber genügen, wenn man für einen bestimmten Stoff dies Verhältnis ermittelt, da nach dem eben bewiesenen Satze es für alle Stoffe gleich ist.

---

[1]) Dem Anfänger erscheint dies leicht als ein Widerspruch gegen den Grundsatz von Clausius. Doch geht hier die Wärme nicht „von selbst" auf höhere Temperatur, sondern der Übergang ist durch die gleichzeitige Verwandlung von Arbeit in Wärme bedingt.

Zu dieser Rechnung eignen sich am besten die Gase. Wir führen ein Koordinatensystem ein, dessen Abscissen Volume und dessen Ordinaten Drucke sind. Ein bestimmter Punkt 1 in der Ebene (Fig. 16) wird dann einen bestimmten Zustand des Gases darstellen, in welchem es den Druck p_1 ausübt und das Volum v_1 einnimmt. Ändert sich dieser Zustand, indem z. B. der Druck abnimmt und das Volum wächst, so wird der Punkt irgend eine Linie 1, 2 beschreiben. Die Fläche 1, 2, α β stellt dann die Arbeit vor, welche das Gas bei der Ausdehnung geleistet hat, denn ihr Inhalt hat den Wert $\int_1^2 p_1\, d\, v$, welcher der Arbeit gleich ist (vgl. I, 212).

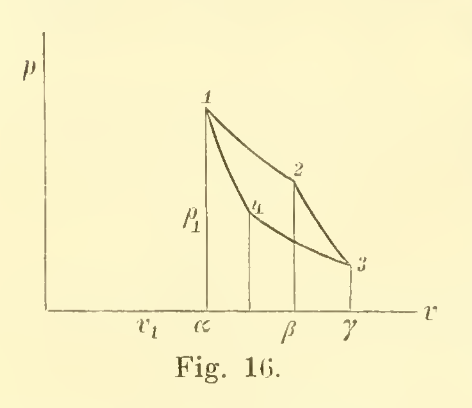


Fig. 16.

Die Kurve 1, 2 ist bestimmt, wenn die Bedingungen festgesetzt werden, unter welchen die Ausdehnung erfolgt. Soll diese bei konstanter Temperatur stattfinden, so gilt für Gase das Boylesche Gesetz $p\, v = \text{konst.}$ und die Kurve ist eine gleichseitige Hyperbel. Soll dagegen der Vorgang adiabatisch erfolgen (vgl. I, 213), so dass keine Wärme ein- oder austritt, so gilt die Gleichung von Poisson $p\, v^k = \text{konst.}$ (I, 214); die entsprechende Kurve ist einer gleichseitigen Hyperbel ähnlich, fällt aber steiler zur Abscissenaxe ab.

Wir gehen nun vom Zustande 1 der Gasmasse aus, deren absolute Temperatur T_1 sei und lassen das Volum bis 2 wachsen. Dabei leistet das Gas Arbeit und es würde sich abkühlen. Wir denken uns aber die verbrauchte Wärme stets ersetzt, dass die Temperatur konstant bleibt. Dann gilt die Beziehung $p\, v = R\, T$, und die verbrauchte Wärmemenge sei Q_1. Von 2 bis 3 lassen wir die Ausdehnung sich adiabatisch fortsetzen. Die zur Arbeit erforderliche Wärmemenge wird jetzt dem Gase selbst entzogen, wodurch seine Temperatur auf T_2 sinken soll nach der Gleichung (I, 214) $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1}$. Von 3 bis 4 drücken wir das Gas zusammen. Dadurch würde seine Temperatur zunehmen; wir entfernen aber die entstandene Wärme Q_2, so dass die Volumänderung bei der konstanten Temperatur T_2 erfolgt. Den Punkt 4 wählen wir so, dass wenn das Gas adiabatisch zusammengedrückt wird, seine Temperatur wieder auf T_1 steigt und auch Druck und Volum den Anfangswert haben; dadurch ist der Kreisprozess vollendet.

Während der beiden ersten Operationen ist eine Arbeit gewonnen worden, welche durch die Fläche α 1, 2, 3 γ dargestellt wird; für die

beiden letzten ist eine Arbeit gleich α 1, 4, 3 γ verbraucht worden; das Resultat ist ein Arbeitsgewinn gleich 1, 2, 3, 4. Ferner ist die Wärmemenge Q_1 bei T_1 aufgenommen und die kleinere Wärmemenge Q_2 bei T_2 abgegeben worden; der verbrauchten Wärme $Q = Q_1 - Q_2$ ist die gewonnene Arbeit gleich, und dabei ist die Wärmemenge Q_2 von T_1 auf T_2 übergegangen.

Zur Berechnung der Wärmemengen Q_1 und Q_2 erinnern wir uns der Gleichung $dQ = C_v\, dT + p\, dv$ (I, 213), wo dQ die zugeführte Wärme, C_v die spezifische Wärme bei konstantem Volum ist. Aus $p\,v = R\,T$ folgt $p = \frac{R\,T}{v}$ und die Gleichung wird

$$d\,Q = C_v\, d\,T + \frac{R\,T}{v}\, d\,v$$

Soll, wie im vorliegenden Falle, die Temperatur sich nicht ändern, so ist $dT = o$ zu setzen und die Gleichung giebt über den Weg 1, 2 integriert

$$Q_1 = R\,T_1 \log \frac{v_1}{v_2}.$$

Ebenso haben wir für die Zustandsänderung 3, 4

$$Q_2 = R\,T_2 \log \frac{v_3}{v_4}$$

und durch Division

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \log \frac{v_1}{v_2}}{T_2 \log \frac{v_3}{v_4}}$$

Für die Änderung 2, 3 gilt, da sie adiabatisch erfolgt (I, 214) $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{k-1}$ und für die Änderung 4, 1 ebenso $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1}$. Daraus folgt aber $\frac{v^3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}$ oder $\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_3}{v_4}$ oder auch $\log \frac{v_1}{v_2} = \log \frac{v_3}{v_4}$.

Setzt man dies in die vorletzte Gleichung, so erhält man

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Diese wichtige Gleichung drückt die Beziehung aus, dass die aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen sich verhalten, wie die absoluten Temperaturen. Für die in Arbeit verwandelbare Wärme $Q = Q_1 - Q_2$ erhält man

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \text{ und } \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$Q = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2} = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Die in Arbeit verwandelbare Wärmemenge ist um so grösser, je grösser der Temperaturunterschied $T_1 - T_2$ und je niedriger die Schlusstemperatur ist. Für $T_2 = o$ wird $Q_2 = o$ und $Q = Q_1$, d. h. beim absoluten Nullpunkt liesse sich alle Wärme in Arbeit verwandeln. Ausserdem ist $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ stets kleiner als Eins.

Die Entwicklung gilt, wie nochmals erinnert werden mag, nur für umkehrbare Kreisprozesse; für nicht umkehrbare kann, da die Wärme freiwillig nur vom wärmeren zum kälteren Körper geht, der in Wärme verwandelbare Anteil nur kleiner sein, als ihn die obige Rechnung giebt.

4. **Die Entropie.** Zum Zwecke weiterer Betrachtungen sollen die Wärmemengen, welche in den Körper aus- und eintreten, nicht mehr als absolute Grössen behandelt, sondern aufgenommene Wärme als positiv, abgegebene als negativ in Rechnung gebracht werden. Dadurch wird aus $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$, indem Q_2 das Minuszeichen erhält:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = o.$$

Die Gleichung bezieht sich zunächst auf den Kreisprozess von Carnot, welcher aus zwei bei konstanter Temperatur verlaufenden oder isothermischen und zwei ohne Wärmeaustritt verlaufenden oder adiabatischen Vorgängen besteht. Zunächst ist nun ersichtlich, dass man mehrere Kreisprozesse zu einem vereinigen kann, indem man beispielsweise (Fig. 17) statt der beiden Vorgänge 1, 2, 3, 4 und 5, 6, 7, 3 den Vorgang 1, 2, 5, 6, 7, 4 stattfinden lässt; das Ergebnis ist genau dasselbe. Die entsprechende Gleichung wird heissen

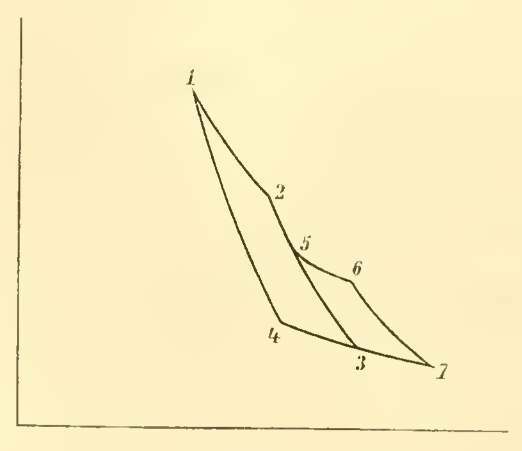


Fig. 17.

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \ldots\ldots = o$$

oder
$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0$$
wo die Summe Σ so viel Glieder hat, als verschiedene Temperaturen auftreten. Dann aber kann man jeden beliebigen Kreisprozess durch eine Summe von adiabatischen und isothermischen Vorgängen in beliebiger Annäherung ersetzen, indem statt der entsprechenden Kurve eine gebrochene Linie, die aus lauter isothermischen und adiabatischen Elementen besteht (Fig. 18), in Betracht zieht. Das Summenzeichen geht dabei in das Integralzeichen über, und es gilt daher für jeden umkehrbaren Kreisprozess

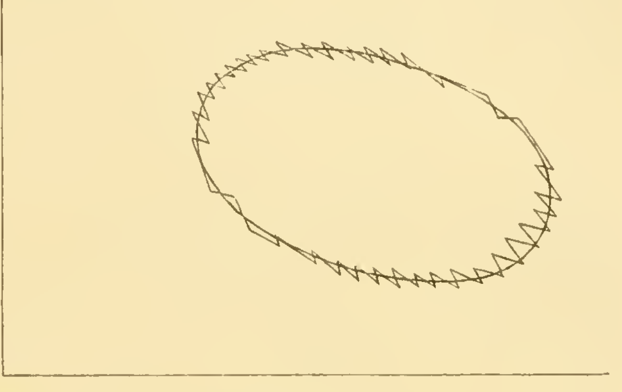


Fig. 18.

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

Diese Gleichung ist der analytische Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Derselbe besagt, dass die Umwandlung von Wärme in Arbeit durch einen umkehrbaren Kreisprozess in der Art stattfindet, dass alle aus- und eingetretenen Wärmemengen, jede dividiert durch die entsprechende Temperatur, die Gesamtsumme Null ergeben. Bleibt die Temperatur konstant, so ist $\int dQ = 0$, d. h. es wird ebensoviel Wärme aufgenommen, wie abgegeben, und bei konstanter Temperatur kann keine Wärme in Arbeit verwandelt werden. Dies ist aber der Satz, von welchem wir ausgingen.

Da der Ausdruck $\int \frac{dQ}{T}$ jedesmal gleich Null wird, wenn der Körper auf seinen Anfangszustand zurückkehrt, so muss die Funktion $\frac{dQ}{T}$ das vollständige Differential einer Grösse sein, die wie die Energie nur von dem Zustande des Körpers, nicht aber von der Art, wie er in diesen Zustand gelangt ist, abhängt. Clausius hat diese Grösse Entropie genannt. Wird die Entropie mit S bezeichnet, so gilt $\frac{dQ}{T} = dS$ und als neuer Ausdruck für den zweiten Hauptsatz
$$dQ = T\,dS.$$

Wenn $dQ = 0$ wird, so ist auch $dS = 0$, d. h. wenn einem Körper bei irgend welchen Zustandsänderungen Wärme weder zu-, noch abge-

führt wird, so bleibt seine Entropie konstant. Daher hat man die adiabatischen Vorgänge auch isentropische genannt.

5. **Erläuterungen und Anwendungen.** Der wichtige Begriff der Entropie bereitet dem Verständnis grosse Schwierigkeiten, weil es für ihn an einer anschaulichen Darstellung fehlt. Er ist von derselben Dimension, wie eine spezifische Wärme, eine Wärmemenge, dividiert durch eine Temperatur. Wie bei der Energie lässt sich auch bei der Entropie der absolute Wert für irgend einen Körper nicht angeben, da man nicht weiss, wie viel Wärme der Körper vom absoluten Nullpunkt aus aufgenommen hat, sondern man muss von einem willkürlich gewählten Anfangspunkt aus zählen. Je mehr Wärme ein Körper aufgenommen hat, und je geringer dabei seine Temperaturerhöhung ausgefallen ist, um so mehr ist seine Entropie gewachsen. Wenn wir 1 g Eis bei 0° C. oder 273° in absoluter Zählung schmelzen, so nimmt die Entropie um $\frac{80}{273}$ zu, da die latente Schmelzwärme 80 cal. beträgt. Beim Erwärmen bis 100° ist die Zunahme der Entropie $\int_{273}^{373} \frac{dQ}{T} dT$, oder, da die Wärmeaufnahme für jeden Grad eine kleine Calorie beträgt[1]) log nat $\frac{373}{273} = 0{\cdot}3006$; Dampf von 0° und 76 Druck hat endlich noch $\frac{590}{373}$ mehr. Zwischen dem Zustande des Eises bei 0° und dem des Dampfes bei 100° findet also eine Entropiezunahme von 2·175 statt. Dieser Wert ist in thermischen Einheiten ausgedrückt; in Gravitationseinheiten betrüge er 42355 mal mehr.

Alle freiwillig verlaufenden Vorgänge finden unter Entropiezunahme statt. Dies gilt für alle nicht umkehrbaren Vorgänge, d. h. alle die überhaupt vorkommen, denn die streng umkehrbaren stellen nur einen theoretisch angenommenen Grenzfall dar, den man mit grösserer oder geringerer Annäherung, niemals aber vollständig verwirklichen kann. Insbesondere die Wärmeaufnahme von Seiten wärmerer Körper vermehrt in nicht rückgängig zu machender Weise die Entropie des kälteren, denn die letztere nimmt mehr zu, als die des wärmeren Körpers abnimmt.

Indem der wärmere Körper bei T_1° die Wärmemenge Q verliert, vermindert er seine Entropie um $\frac{Q}{T_1}$; dieselbe Wärmemenge vermehrt

---

[1]) Wenn von der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme abgesehen wird.

die Entropie des kälteren Körpers, dessen Temperatur T_2 sei, um $\frac{Q}{T_2}$. Da $T_1 > T_2$, so ist $\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2}$, d. h. die gesamte Entropie der beiden Körper nimmt durch den Temperaturausgleich notwendig zu. Gemäss dem Satze, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergeht, wohl aber umgekehrt, existiert in allen vorhandenen Temperaturunterschieden eine beständige Ursache zur Erhöhung der Gesamtentropie, die durch keinen entgegengesetzten Vorgang kompensiert wird.

Auch Zustandsänderungen, wie sie von Druck- und Volumänderungen bei konstanter wie bei wechselnder Temperatur verursacht werden, bedingen Änderungen der Entropie, wie schon daraus hervorgeht, dass isentropische oder adiabatische Änderungen von Druck und Volum nicht stattfinden können, ohne dass sich gleichzeitig die Temperatur ändert. Findet die Änderung bei konstanter Temperatur statt, so ist die entsprechende Entropieänderung leicht zu finden; sie ist die erforderliche Wärmemenge Q dividiert durch die konstante Temperatur T. Ändern sich gleichzeitig Druck, Volum und Temperatur, so nimmt man zuerst eine adiabatische (isentropische) Änderung vor, bis die Schlusstemperatur erreicht ist, und beendet die Operation auf isothermischen Wege wie früher; eine Änderung der Entropie findet nur im zweiten Teil statt.

Da man durch einen isentropischen und einen isothermischen Weg aus jedem Zustand eines Systems in jeden anderen gelangen kann, so stösst die Auswertung der entsprechenden Entropieänderung auf keine prinzipielle Schwierigkeit. Desto grösser sind freilich die praktischen Schwierigkeiten, da die für die Rechnung erforderlichen Coefficienten meist nur ungenügend bekannt sind.

Auch diese Änderungen der Entropie haben eine Tendenz, vorzugsweise in positivem Sinne zu verlaufen. Zwar mechanische Energie, sowohl aktuelle wie potentielle, ändert die Entropie nicht. Dieselbe verwandelt sich aber beständig, durch Reibung und ähnliche Vorgänge, in Wärme, und mit dieser Umwandlung nimmt alsbald die Entropie des Systems um $\frac{Q}{T}$ zu.

J e d e s S y s t e m s t r e b t a l s o z u d e r j e n i g e n A n o r d n u n g, b e i w e l c h e r d a s M a x i m u m d e r E n t r o p i e e r r e i c h t i s t. Die Annäherung an diesen Endzustand erfolgt langsamer oder schneller, je nach der Beschaffenheit des Systems, und kann prinzipiell erst nach unendlich langer Zeit vollständig sein. Bei vielen Vorgängen ist aber in

kurzer Frist ein Zustand erreicht, welcher von dem Endzustand nur unmessbar wenig verschieden ist.

Dies Prinzip ist von grösster Bedeutung für die Beurteilung der natürlichen Vorgänge, da nach demselben sich alles Geschehen regelt. Die Daten der Thermochemie z. B. erhalten dadurch eine neue Bedeutung. Chemische Vorgänge werden dann erfolgen, wenn durch sie die Gesamtentropie wächst. Daraus erklärt sich, warum die unter starker Wärmeentwicklung verlaufenden Vorgänge so leicht stattfinden, denn die dabei austretende Wärme bedingt ein entsprechendes Wachstum der Entropie. Die entgegengesetzten Prozesse erfolgen nicht, weil die Entropie abnehmen würde. Anders ist es, wenn die Wärmetönungen gering sind. Alsdann werden die anderen Entropieänderungen, welche den Vorgang begleiten, eine mitbestimmende Rolle spielen, und es kann sich ereignen, und ereignet sich in der That, dass Vorgänge unter Wärmebindung verlaufen. Bei diesen wird die mit letzterer verknüpfte negative Entropieänderung durch positive, von Zustandsänderungen der Stoffe herrührende Entropievermehrung ausgeglichen und übertroffen. Der Vorgang entspricht dem, welcher stattfindet, wenn man Wasser in ein Vacuum bringt. Es erfolgt eine Abkühlung des Wassers, also eine Entropieverminderung, gleichzeitig aber erfüllt sich der Raum mit Wasserdämpfen, wodurch die Entropie steigt, und der letzte Vorgang ist dem ersten gleichwertig oder unter Umständen überlegen.

6. **Umformung der Hauptgleichungen.** Die Coefficienten, welche das physikalische Verhalten der Stoffe charakterisieren, lassen sich als Differentialquotienten je zweier Eigenschaften unter bestimmten Bedingungen definieren. Wird die Temperatur, der Druck, das Volum mit T, p, v bezeichnet, so ist z. B. $\frac{dv}{dp}$ die Änderung des Volums mit dem Druck oder der Elastizitätscoefficient, $\frac{dv}{dT}$ ist der Ausdehnungscoefficient, $\frac{dp}{dT}$ der Spannungscoefficient; dabei ist stets die dritte Veränderliche als konstant angenommen. Durch Differentiation der Hauptgleichungen erhält man nun zahlreiche Beziehungen derartiger Coefficienten, welche häufig solche zu berechnen gestatten, die der unmittelbaren Messung nicht oder schwer zugänglich sind, und welche jedenfalls eine gegenseitige Kontrolle der Messungen ermöglichen.

Wir wollen diese Rechnungen nicht in voller Allgemeinheit ausführen,[1])

---

[1]) Hierüber ist Clausius, mech. Wärmetheorie I, 114 und insbesondere A. J. von Oettingen, die thermochemischen Beziehungen, in den Mem. der Petersburger Akademie 32, Nr. 17. 1885 nachzusehen.

sondern in der Beschränkung, wie sie später Anwendung finden werden. Der Zustand der Körper soll von zwei Veränderlichen abhängig sein, und die äussere Arbeit soll nur als Überwindung eines konstanten Oberflächendruckes geleistet werden. Die beiden Hauptgleichungen heissen dann

$$dQ = dU + p\,dv \quad \text{(I)}$$
$$dQ = T\,dS \quad \text{(II)}$$

wo Q die zugeführte Wärme, U die innere Energie, S die Entropie, p, v, T Druck, Volum und Temperatur sind.

Wir wählen beispielsweise Temperatur und Volum als unabhängige Veränderliche. Dann erhält (I) die Gestalt

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right) dT + \left(\frac{dQ}{dv}\right) dv = \left(\frac{dU}{dT}\right) dT + \left(\frac{dU}{dv}\right) dv + p\,dv.$$

Da T und v von einander nicht abhängen, so müssen die mit dT multiplizierten Glieder unter sich gleich sein, und ebenso die mit dv multiplizierten. Es ist also

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \left(\frac{dU}{dT}\right) \text{ und } \left(\frac{dQ}{dv}\right) = \left(\frac{dU}{dv}\right) + p.$$

Differenziert man die erste Gleichung nach v, die zweite nach T, so folgt

$$\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \frac{d^2U}{dT.dv} \text{ und } \frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{d^2U}{dv.dT} + \frac{dp}{dT}$$

Da dU ein vollständiges Differential ist, so ist $\frac{d^2U}{dT.dv} = \frac{d^2U}{dv.dT}$, die Reihenfolge der Differentiation ist ohne Einfluss auf das Resultat. Die Grösse dQ ist dagegen nicht das Differential einer bestimmten Funktion, sondern eine unbegrenzt kleine Wärmemenge von willkürlicher Herkunft; deshalb ist die Differentiation nur angedeutet. Subtrahiert man, so folgt

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \quad (1).$$

Hier ist die Energie eliminiert; der erste Hauptsatz erscheint als Beziehung dreier Coefficienten. Verfährt man ebenso mit der zweiten Hauptgleichung, so folgt

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right) dT + \left(\frac{dQ}{dv}\right) dv = T\left\{\left(\frac{dS}{dT}\right) dT + \left(\frac{dS}{dv}\right) dv\right\}$$

$$\frac{1}{T}\cdot\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \left(\frac{dS}{dT}\right) \text{ und } \frac{1}{T}\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \left(\frac{dS}{dv}\right).$$

Wird in der ersten Gleichung nach v, die zweite nach T differenziert, so folgt

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dT}\right)=\frac{d^2S}{dT.dv} \text{ und } \frac{1}{T}\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dv}\right)-\frac{1}{T^2}\left(\frac{dQ}{dv}\right)=\frac{d^2S}{dv.dT}.$$

Da auch dS ein vollständiges Differential ist, so ist $\frac{d^2S}{dT.dv}=\frac{d^2S}{dv.dT}$ und man erhält

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T-\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v=\frac{1}{T}\cdot\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T \quad (2).$$

Vereinigt man die Gleichung mit (1), so fallen die zweiten Differentiale weg;

$$\left(\frac{dQ}{dd}\right)_T=T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \quad (3).$$

Differenziert man diese Gleichung nach T und vereinigt mit (1), so folgt schliesslich

$$\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v=T\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v \quad (4).$$

Auf ganz dieselbe Weise erhält man, wenn p und T als unabhängige Veränderliche dienen

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T-\frac{d}{dp}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p=-\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \quad (5)$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T-\frac{d}{dp}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p=\frac{1}{T}\cdot\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T \quad (6)$$

$$\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T=-T\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \quad (7)$$

$$\frac{d}{dp}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p=-T\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p \quad (8).$$

Wählt man endlich p und v als unabhängige Veränderliche, so erhält man folgende Gleichungen

$$\frac{d}{dp}\left(\frac{dQ}{dv}\right)_p-\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dp}\right)_v=1 \quad (9)$$

$$\frac{d}{dp}\left(\frac{dQ}{dv}\right)_p-\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dp}\right)_v=\frac{1}{T}\left\{\left(\frac{dT}{dp}\right)_v\cdot\left(\frac{dQ}{dv}\right)_p-\left(\frac{dT}{dv}\right)_p\cdot\left(\frac{dQ}{dp}\right)_v\right\} \quad (10)$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_v\cdot\left(\frac{dQ}{dv}\right)_p-\left(\frac{dT}{dv}\right)_p\cdot\left(\frac{dQ}{dp}\right)_v=T. \quad (11)$$

Alle in diesen Gleichungen vorkommenden Differentialquotienten sind so aufzufassen, dass während der angegebenen Änderung die andere

Veränderliche, die als Index ausserhalb der Klammern angegeben ist, konstant bleibt. So bedeutet z. B. in (1) $\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T$ die Wärmemenge, welche man zuführen muss, damit bei der Volumvermehrung um dv die Temperatur konstant erhalten wird; $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v$ ist die spezifische Wärme bei konstantem Volum und $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ ist der Spannungscoefficient, d. h. die Druckzunahme durch Temperaturzunahme bei konstantem Volum. Ähnlich sind die anderen Differentialquotienten zu deuten.

Eine interessante Anwendung gestattet (7). Es bedeutet $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ den Ausdehnungscoefficienten, $\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T$ die Wärmemenge, welche aus- oder eintreten muss, damit bei Druckänderungen die Temperatur konstant bleibt, die Kompressionswärme. Ist, wie gewöhnlich bei Flüssigkeiten, der Ausdehnungscoefficient positiv, so ist die Kompressionswärme negativ, d. h. es muss Wärme austreten, damit bei steigendem Druck die Temperatur sich nicht ändert. Beim Wasser ist unter 4° der Ausdehnungscoefficient negativ, es muss sich also abkühlen, wenn es unter 4° C. zusammengepresst wird. Joule hat das experimentell nachgewiesen.

Häufig ist es wünschenswert, einzelne Coefficienten durch andere, die vielleicht experimentell bequemer zugänglich sind, zu ersetzen. Dazu dient die Bemerkung, das zwischen $p\,v\,T$ zunächst je zwei reciproke Coefficienten vorkommen:

$$\frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)_v}=\left(\frac{dp}{dT}\right)_v;\quad \frac{1}{\left(\frac{dT}{dv}\right)_p}=\left(\frac{dv}{dT}\right)_p;\quad \frac{1}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_T}=\left(\frac{dv}{dp}\right)_T.$$

Ferner ist, wenn wir z. B. p durch v und T ausdrücken

$$dp=\left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv+\left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT.$$

Setzen wir p konstant, also $dp=o$ und $dv=\left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT$, so folgt

$$o=\left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT+\left(\frac{dp}{dv}\right)_T\cdot\left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT.$$

Multipliziert man mit $\left(\frac{dT}{dp}\right)_v$, so wird endlich

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dT}{dp}\right)_v = -1$$

wonach man jeden Quotienten durch zwei andere ersetzen kann.

7. **Änderungen des Aggregatzustandes.** Eine bestimmte Menge eines Dampfes werde bei der konstanten Temperatur T langsam zusammengedrückt. Dann wird anfangs der Druck zunehmen, bis er einen bestimmten Wert erreicht hat; dann wird sich der Dampf teilweise zu einer Flüssigkeit verdichten, und der Druck bleibt konstant, bis aller Dampf verschwunden ist. So lange gleichzeitig Dampf und Flüssigkeit vorhanden ist, ist das Volum unabhängig vom Druck und unabhängig von der Temperatur; der Druck aber hängt von der Temperatur ab. Man kann deshalb nicht Druck und Temperatur gleichzeitig als unabhängige Veränderliche benutzen.

Es soll daher zur Bestimmung des Zustandes noch die Menge x des dampfförmigen Anteils eingeführt werden, während die Gesamtmenge gleich der Masseneinheit, 1 g, gesetzt wird. Das spezifische Volum der Flüssigkeit heisse σ, das des Dampfes s; für das Gesamtvolum haben wir dann $v = xs + (1 - x)\sigma = x(s - \sigma) + \sigma$. Setzen wir ferner die Volumvergrösserung beim vollständigen Verdampfen $s - \sigma = u$, so ist $v = xu + \sigma$ und $\frac{dv}{dx} = u$.

Es seien nun x und T die unabhängigen Veränderlichen. Dann giebt der erste Hauptsatz (vgl. S. 389)

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)dT + \left(\frac{dQ}{dx}\right)dx = \left(\frac{dU}{dT}\right)dT + \left(\frac{dU}{dx}\right)dx + p\left(\frac{dv}{dT}\right)dT + p\left(\frac{dv}{dx}\right)dx$$

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \left(\frac{dU}{dT}\right) + p\left(\frac{dv}{dT}\right);\ \left(\frac{dQ}{dx}\right) = \left(\frac{dU}{dx}\right) + p\left(\frac{dv}{dx}\right)$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \frac{d^2U}{dT.dx} + \left(\frac{dp}{dT}\right)\cdot\left(\frac{dv}{dT}\right);\ \frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dx}\right) = \frac{d^2U}{dx.dT} + \left(\frac{dp}{dx}\right)\cdot\left(\frac{dv}{dx}\right).$$

Nun ist, wie schon erwähnt, der Druck von der Dampfmenge x unabhängig, daher $\frac{dp}{dx} = o$. Dadurch folgt

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dx}\right)_T - \frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_x = \left(\frac{dp}{dT}\right)\cdot\left(\frac{dv}{dm}\right)_T \quad (12).$$

Ebenso folgt aus dem zweiten Hauptsatz

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dx}\right)_T - \frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_x = \frac{1}{T}\cdot\left(\frac{dQ}{dx}\right)_T \quad (13)$$

und aus beiden

$$\left(\frac{d\,Q}{d\,x}\right)_T = T\left(\frac{d\,p}{d\,T}\right)\left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)_T \quad (14).$$

Die Bedeutung der Coefficienten ist folgende: $\left(\frac{d\,Q}{d\,x}\right)_T$ ist die Wärmemenge, welche zur Bildung der Masseneinheit Dampf bei der Temperatur T erforderlich ist, die Verdampfungswärme; wir setzen $\left(\frac{d\,Q}{d\,x}\right)_T = \varrho$. Für $\left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)_T$ haben wir den Ausdruck bereits gefunden, es ist $\left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)_T = u$, gleich der Volumzunahme beim Übergang von 1 g Flüssigkeit in Dampf; $\frac{d\,p}{d\,T}$ ist die Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur für einen Grad. Die Grösse $\left(\frac{d\,Q}{d\,T}\right)_x$ ist eine spezifische Wärme, die so beschaffen ist, dass während der Wärmezufuhr die Dampfmenge x konstant bleibt. Dazu muss der Druck in entsprechendem Masse zunehmen. Nennen wir die spezifische Wärme der Flüssigkeit unter dieser Bedingung C, die des Dampfes H, so setzt sich $\left(\frac{d\,Q}{d\,T}\right)_x$ aus zwei Anteilen zusammen: $\left(\frac{d\,Q}{d\,T}\right)_x = x\,H + (1 - x)\,C = x\,(H - C) + C$ und es ist $\frac{d}{d\,x}\left(\frac{d\,Q}{d\,T}\right)_x = H - C$.

Substituiert man diese Ausdrücke in die Gleichungen (10), (11), (12) so folgt

$$\frac{d\,\varrho}{d\,T} + C - H = u\,\frac{d\,p}{d\,T} \quad (12a)$$

$$\frac{d\,\varrho}{d\,T} + C - H = \frac{\varrho}{T} \quad (13a)$$

$$\varrho = T\,u\,\frac{d\,p}{d\,T} \quad (14a)$$

Die Gleichungen sind, abgesehen von ihrer Anwendung auf Dämpfe, deshalb besonders wichtig, weil sie unverändert für den chemischen Zerfall fester und flüssiger Stoffe in gasförmige durch Wärme, den Vorgang der Dissociation, Geltung haben.

Auch für den Übergang fester Körper in flüssige, den Schmelzprozess finden sie Anwendung. Bereits an früherer Stelle (I, 748) ist die Gleichung (12a) zur Berechnung des Einflusses benutzt worden, welchen der Druck auf den Schmelzpunkt hat.

8. **Berechnung der Entropie.** Im Anschluss an die Auseinandersetzungen des § 5 seien hier einige Formeln angegeben, welche die

Berechnung von Entropiewerten bis auf eine additive Konstante gestatten. Als Veränderliche sollen wieder p, v, T einerseits und x, T andererseits dienen.

Die Ausgangsgleichungen lauten jetzt

$$dU = dQ - p\,dv \quad \text{(Ia)}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{(IIa)}$$

und aus beiden $T\,dS = dU + p\,dv$.

Sind wieder v und T die Veränderlichen, so folgt

$$T\frac{dS}{dT}dT + T\frac{dS}{dv}dv = \frac{dU}{dT}dT + \frac{dU}{dv}dv + p\,dv$$

$$T\frac{dS}{dT} = \frac{dU}{dT} \text{ und } T\frac{dS}{dv} = \frac{dU}{dv} + p.$$

Differenziert man die erste Gleichung nach v, die zweite nach T, so erhält man

$$T\frac{d^2U}{dT.dv} = \frac{d^2U}{dT.dv} \text{ und } T\frac{d^2S}{dv.dT} + \frac{dS}{dv} = \frac{d^2U}{dv.dT} + \frac{dp}{dT}$$

woraus
$$\left(\frac{dS}{dv}\right)_T = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v.$$

Die Änderung der Entropie mit dem Volum ist gleich dem Spannungscoefficienten.

Da aus (IIa) unmittelbar folgt $\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}$, so ist

$$dS = \frac{dS}{dv}dv + \frac{dS}{dT}dT = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv + \frac{1}{T}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v dT \quad (15)$$

$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v$ ist die spezifische Wärme bei konstantem Volum.

Werden T und p als Veränderliche benutzt, so folgt in ganz ähnlicher Weise $\left(\frac{dS}{dp}\right)_T = -\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ und

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p dT - \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dp \quad (16)$$

Werden diese Gleichungen speziell auf vollkommene Gase angewendet, so ist $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = C_v$ und $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_p$ zu setzen; beide sind konstant. Ferner ist $pv = RT$, also $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v}$, und $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p}$. Führt man diese Werte ein, so folgt

$$d\,S = C_v \frac{d\,T}{T} + R \frac{d\,v}{v} \quad (15a)$$

$$d\,S = C_p \frac{d\,T}{T} - R \frac{d\,p}{p} \quad (16a)$$

und integriert

$$S = S_v + C_v \log.\,\text{nat.} \frac{T}{T_0} + R \log.\,\text{nat.} \frac{v}{v_0} \quad (15b)$$

$$S = S_0 + C_p \log.\,\text{nat.} \frac{T}{T_0} - R \log.\,\text{nat.} \frac{p}{p_0} \quad (16b)$$

Auch diese Gleichungen werden später Verwendung finden. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Entropie mit wachsendem Volum oder abnehmendem Druck zunimmt, auch wenn die Temperatur konstant bleibt.

In ganz ähnlicher Weise lassen sich Ausdrücke für die Energie herleiten. Ich gebe nur die Resultate

$$d\,U + \left(\frac{d\,Q}{d\,T}\right)_v d\,T + \left\{T\left(\frac{d\,p}{d\,T}\right)_v - p\right\} d\,v$$

und

$$d\,U = \left\{\left(\frac{d\,Q}{d\,T}\right)_p - p\left(\frac{d\,v}{d\,T}\right)_p\right\} d\,T - \left\{T\left(\frac{d\,v}{d\,T}\right)_p + p\left(\frac{d\,v}{d\,p}\right)_T\right\} d\,p$$

und für vollkommene Gase

$$d\,U = \left(\frac{d\,Q}{d\,T}\right)_v d\,T \quad \text{und} \quad U = U_0 + \left(\frac{d\,Q}{d\,T}\right)_v (T - T^0)$$

$$d\,U = \left\{\left(\frac{d\,Q}{d\,T}\right)_p - R\right\} d\,T \quad \text{und} \quad U = U_0 + \left\{\left(\frac{d\,Q}{d\,T}\right)_p - R\right\} (T - T_0).$$

Zweites Buch.

Photochemie.

Erstes Kapitel. Allgemeines.

1. **Strahlende Energie.** In den sämtlichen bisher besprochenen Formen ist das Dasein der Energie mit der der wägbaren Materie untrennbar verknüpft. Selbst dort, wo eine — vermittelte oder unvermittelte — Fernwirkung vorliegt, ist es der Stoff, welcher die Fernwirkung ausübt, und mit ihm erscheint die Energie derselben, um gleichzeitig mit ihm zu verschwinden.

Anders verhält sich die Energie der Wärme und des Lichtes, welche sich durch Strahlung verbreitet. Denkt man sich eine glühende Kugel innerhalb einer für Wärme und Licht undurchlässigen Hülle im leeren Raume, so wird sie ihre Energie unverändert bewahren. Wird die Hülle eine gewisse Zeit, etwa eine Sekunde lang entfernt, so verliert die Kugel eine gewisse Menge Energie, die sich im umgebenden Raume verbreitet. Diese ausgetretene Energie haftet an keiner bekannten wägbaren Materie. Auch ist sie nicht verschwunden, denn die Strahlung kann aufgefangen werden, und die ausgetretene Energie kommt wieder zum Vorschein.

Nun ist eine Energie von der Dimension $\frac{m\,l^2}{t^2}$, wo m eine Masse, l eine Länge und t eine Zeit darstellt. Will man konsequent sein, so bleibt nichts übrig, als im „leeren" Raume einen Träger der Energie anzunehmen, welcher Masse besitzt und eine Geschwindigkeit annehmen kann. In der That hat die Wellentheorie des Lichtes lange vor der Aufstellung des Satzes von der Unvernichtbarkeit der Energie die Annahme eines Trägers der Lichtschwingungen nötig gemacht, welcher unter Mitwirkung innerer Elastizitätskräfte die Wellenbewegung erfährt

und fortleitet. Diesem hypothetischen Äther müssen wir nicht nur Elastizität, sondern auch Masse zuerkennen.

Die fundamentale Thatsache, dass die strahlende Energie den Raum nicht augenblicklich durcheilt, ist schon ein Beweis dafür, dass das Mittel, in welchem die fortschreitende Welle verläuft, Trägheit, d. h. Masse besitzt. Denn jede Bewegungsgeschwindigkeit ist gegeben durch das Verhältniss der Kraft zur Masse, und eine endliche Geschwindigkeit setzt ein endliches Verhältnis der beiden voraus; wäre die Masse gleich Null, so müsste die Geschwindigkeit unendlich sein, gleichgültig ob es sich um eine gerade fortschreitende, oder eine Wellenbewegung handelt. Denn auch für die Geschwindigkeit einer Wellenbewegung gilt $v = \sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}$, wo ε die Elastizität und m die Masse ist; für $m = 0$ wird $v = \infty$.[1])

Diesen Deduktionen widerspricht nur eins: dass es bisher noch auf keine Weise gelungen ist, die Existenz eines mit Masse begabten Äthers experimentell mechanisch zu erweisen. Man kennt keinen einzigen Vorgang chemischer oder physikalischer Natur, durch welchen die Summe der Massen der beteiligten Stoffe irgendwie geändert würde, während doch eine Menge optischer Erscheinungen eine Wechselwirkung zwischen den Atomen oder Molekeln und dem Äther zu ihrer Erklärung erfordern.

Nun ist freilich durch die oben erwähnten Umstände, welche uns zwingen, dem Äther Masse zuzuschreiben, nichts über die Grösse derselben gesagt, und nichts widerspricht der Annahme, dass diese ausserordentlich gering ist, ja, die grosse Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung im Äther spricht sogar ausdrücklich dafür. Es bleibt daher die Annahme zulässig, dass die Masse des Äthers so gering ist, dass sie sich den gegenwärtigen Hilfsmitteln der Messung gegenüber als unbestimmbar erweist, während sie dennoch nicht Null ist, sondern einen endlichen Wert besitzt.

2. **Die Wirkungen der strahlenden Energie.** Es ist kein Mittel bekannt, die Schwingungsenergie des Äthers unmittelbar zu messen. Erst die Umwandlung derselben in Energieformen, welche an wägbarer Materie haften, bringt sie uns zur Erscheinung und gestattet ihre Bestimmung nach Mass und Zahl. Das bequemste Verfahren ist hier wie fast immer die Überführung der strahlenden Energie in Wärme. Mit der Untersuchung der hierher gehörenden Erscheinungen hat sich die

---

[1]) Ausser wenn auch $\varepsilon = 0$ ist; in diesem Falle findet aber auch keine Wellenbewegung statt.

Physik zu beschäftigen; die Erscheinungen des Lichtes und der strahlenden Wärme können an dieser Stelle keine Besprechung erfahren.

Dagegen kann die strahlende Energie unter bestimmten Umständen chemische Vorgänge hervorrufen oder auslösen. Der Inbegriff derartiger Erscheinungen ist die Photochemie oder Lehre von den chemischen Wirkungen des Lichtes. Beide Namen sind zu eng gefasst, denn es ist längst erkannt worden, dass nicht nur derjenige Teil der strahlenden Energie, welcher im Auge Lichtempfindungen hervorruft, chemischer Wirkung fähig ist, sondern alle strahlende Energie überhaupt. Die photochemischen Erscheinungen sind zahlreich und mannigfaltig. Es können sowohl analytische wie synthetische Vorgänge sein, die durch das Licht hervorgerufen werden, und die Vorgänge können sowohl unter Energieverbrauch wie unter Energieentwicklung verlaufen. Einer der wichtigsten der hierhergehörigen Prozesse ist die Zerlegung der Kohlensäure in den grünen Pflanzen. Der chemische Vorgang ist seiner Natur nach unbekannt; er scheint sehr komplizierter, analytisch-synthetischer Natur zu sein. Sicher ist aber, dass er unter Energieaufnahme stattfindet, denn die Bestandteile des Pflanzenkörpers enthalten weniger Sauerstoff, als zur Verbrennung des vorhandenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs erforderlich ist; sie sind daher verbrennlich, und ihre Verbrennungswärme stellt die Energiemenge dar, welche in Form von Sonnenlicht und -wärme aufgenommen und für die chemischen Zwecke verbraucht worden ist.

Zahlreiche andere photochemische Vorgänge verlaufen dagegen unter Energieentwicklung. Die langsamen Oxydationen, welche komplizierte organische Verbindungen, insbesondere Farbstoffe, am Lichte erfahren, sind Beispiele dafür. Ebenso ist bekannt, dass die Reaktionen des Chlors, bei welchem das Licht eine Rolle spielt, wie die Verbindung mit Wasserstoff und mit Kohlenoxyd, die Substitutionsvorgänge mit organischen Verbindungen, sämtlich unter Freiwerden von Energie verlaufen. Indessen ist es namentlich bei den letzteren Fällen nicht unwahrscheinlich, dass zuerst das Licht eine Summe von Energie abzugeben hat, indem es eine spezifische Wirkung auf das Chlor ausübt, bevor der Vorgang eintritt, welcher seinerseits unter Freiwerden von Energie verläuft. Zu einer einheitlichen Auffassung der photochemischen Vorgänge ist es daher passender anzunehmen, dass der primäre, durch die Strahlung unmittelbar hervorgerufene Prozess immer ein energiebindender ist, und dass die energieentwickelnden Vorgänge sekundärer Natur sind. Auch sprechen die unten zu behandelnden Erscheinungen der photochemischen Induktion zu Gunsten derselben Annahme.

3. **Ältere Geschichte.** [1]) Die Anfänge der Photochemie sind dieselben, wie die der Thermochemie: auch hier haben physiologische und technische Probleme die Notwendigkeit einer allgemein wissenschaftlichen Untersuchung der Erscheinungen nahe gelegt. Von einer solchen war bei den ältesten hierhergehörigen Beobachtungen: dass die Pflanzen nur im Lichte grün werden, und dass manche Farben im Sonnenlichte sich ändern, deren Formulierung nach dem Altertum angehört, noch keine Rede. Die Beobachtungen von J. H. Schultze über die Lichtempfindlichkeit der Silberverbindungen um das Jahr 1727, welche sogar zur Erzeugung primitiver Lichtbilder führten, scheinen über die Feststellung der Thatsache der Lichtempfindlichkeit nicht viel hinauszugehen. Doch lässt sich insofern eine wissenschaftliche Behandlung des Problems erkennen, als Schultze durch besondere Versuche feststellte, dass nur das Licht, und nicht die Wärme die Wirkung ausübt, und dass diese nur an den vom Licht getroffenen Stellen erfolgt und keineswegs auf die übrigen Teile des lichtempfindlichen Stoffes übergeht.

Eine Abhängigkeit der Wirkung von den bedingenden Umständen war von Schultze nur in Rücksicht auf die Intensität des Lichtes beobachtet worden; im Brennpunkte einer Linse trat die Schwärzung augenblicklich ein, während sie im Sonnenschein einige Zeit erforderte. Die Erkenntnis, dass die Qualität des Lichtes einen Einfluss ausübt, ist auf Scheele (1777) zurückzuführen, welcher zuerst den für dies Gebiet typischen Versuch ausführte. [2]) Er liess ein Spektrum auf mit Chlorsilber überzogenes Papier fallen, und stellte fest, dass die Wirkung im violetten Teil am frühesten beginnt und sich am kräftigsten entwickelt. Von Senebier [3]) wurde 1782 eine zahlenmässige Feststellung der vorhandenen Unterschiede versucht; die Zeit zur Hervorrufung einer Färbung des empfindlichen Papiers betrug im violetten, blauen, grünen, gelben und roten Lichte folgeweise 15, 29, 37, 330 und 600 Sekunden.

Die letzteren Messungen sind bereits im Interesse der Pflanzenphysiologie angestellt worden, denn Senebier hatte soeben gleichzeitig mit Ingenhouss die Zersetzung der Kohlensäure durch Pflanzen im Sonnenlicht unter Abscheidung von Sauerstoff entdeckt.

Dieses Problem bildet nun von da ab den einen Angelpunkt, um welchen sich die photochemischen Interessen drehen. Daubeny [4]) suchte

---

[1]) Benutzt wurde J. M. Eders ausf. Handb. der Photographie I, Halle 1884, wo sich sehr vollständige Litteraturangaben vorfinden.

[2]) Von der Luft und dem Feuer, 72.

[3]) Mém. Phys.-Chim. III.

[4]) Phil. Trans. 1836, 149.

zuerst den Einfluss der Farbe des Lichtes auf die Kohlenstoffassimilation festzustellen; später nahmen Draper, Cloez und Gratiolet, Sachs, Pfeffer und viele andere die Frage auf und entschieden sie dahin, dass das Maximum der Wirkung im Gelb liege.

Einen zweiten grossen Impuls erhielt die Photochemie mit der Erfindung der Photographie durch Daguerre (1839). Die ursprünglich zu technisch-künstlerischen Zwecken ausgearbeiteten Methoden erfuhren alsbald wissenschaftliche Anwendungen der mannigfaltigsten Art; insbesondere die zahlreichen und vielseitigen Versuche Becquerels nahmen ihren Ausgang unmittelbar aus photographischen Anregungen.

4. **Qualitative Verschiedenheit der Lichtwirkung.** Über die Beschaffenheit der chemisch wirksamen Strahlen ist lange Zeit eine falsche Vorstellung herrschend gewesen, welche, durch Biot und Melloni veranlasst, noch gegenwärtig nicht ganz verschwunden ist. Man dachte sich das Spektrum als eine Übereinanderlagerung dreier verschiedener und unabhängiger Spektra: des Wärme-, Licht- und chemischen Spektrums. Die Wärme zeigt sich bereits im Ultraroten ausserhalb des Gebietes der sichtbaren Strahlen und hat ihr Maximum im roten Teile des gewöhnlichen prismatischen Spektralbildes. Das Maximum der Lichtintensität liegt im Gelb und für die zuerst untersuchten chemischen Wirkungen auf Chlorsilber fand Scheele, wie erwähnt, das Maximum im Violett und die Wirkung erstreckte sich an dieser Seite des Spektrums gleichfalls weit über die sichtbaren Gebiete hinaus, wie Ritter zuerst (1801) entdeckt hatte.

Die Vorstellung von spezifisch chemisch aktiven Strahlen wurde einigermassen unterstützt durch die Thatsache, dass auch Chlorwasser und Chlorknallgas die Hauptwirkung im Blau und Violett erfahren.

Ferner machte Biot[1]) und später Malaguti[2]) die Beobachtung, dass manche farblos durchsichtige Körper die chemische Wirkung sehr erheblich verzögern können, was auf ein Zurückhalten der chemischen und ein Durchlassen der leuchtenden Strahlen hinzuweisen schien. Später ist die Erscheinung auf die Absorption der ultravioletten Strahlen zurückgeführt worden, welche natürlich die Farbe nicht beeinflusst.

Durch Daubeny war für die Assimilationswirkungen der Pflanzen das Maximum der Wirkung weit ausserhalb des gewöhnlichen „chemischen Strahls", im Gelb, erkannt worden, und Draper hat diesen Befund bestätigt. Dass auch verschiedene photographische Stoffe in verschie-

---

[1]) C. r. 8, 259 und 315.

[2]) A. ch. ph. 72, 5. 1839.

dener Weise sich zu den Strahlen des Spektrums verhalten, scheint dann zuerst von Bequerel[1]) sicher festgestellt zu sein. Er fand zunächst, dass Chlorsilber, welches so kurze Zeit belichtet war, dass noch keine sichtbare Färbung entstanden war, sich anders verhält, als unbelichtetes Chlorsilber: das letzte wird nur von ultravioletten, violetten und blauen Strahlen verändert, während das erste sich auch gegen rothes, gelbes und grünes Licht empfindlich zeigt. Während unbelichtetes Chlorsilber bei den Fraunhoferschen Linien G und H den Anfang der Wirkung zeigt, beginnt bei belichtetem sich gleichzeitig ein Eindruck im Ultrarot zu zeigen. Brom- und Jodsilber verhielten sich ähnlich, doch schien der Ort des Maximums kleine Verschiebungen zu erfahren.

Dagegen giebt Papier, welches mit Kaliumbichromat getränkt ist, den Anfang der Wirkung bei F im Grün zu erkennen, von wo der Einfluss sich nach beiden Seiten ausbreitet. Das gelbe Papier, welches man durch Anwendung von Guajaktinktur erhält, färbt sich im Spektrum zuerst weit im Ultraviolett, bei M, während das blaue Papier, das man durch Aussetzen des gelben an das Tageslicht erhält, im Spektrum von F aus sich entfärbt.

Diese Thatsachen lassen sich nicht mit der Annahme spezifischer chemischer Strahlen, die etwas anderes, als Lichtstrahlen sind, in Einklang bringen. Ferner spricht für die Einheitlichkeit der strahlenden Energie das Auftreten sämtlicher Fraunhoferscher Linien bei photographischen Aufnahmen des Spektrums. Schon Ritter hatte bei der Entdeckung der ultravioletten Strahlen dieselben bemerkt, und gegenwärtig bildet die Photographie eines der wichtigsten Hilfsmittel für Spektraluntersuchungen. Gäbe es vom Licht verschiedene chemische Strahlen, so wäre das regelmässige Fehlen derselben an den dunklen Stellen des Spektrums ein unbegreiflicher Zufall.

Ferner sind die durch die Wellenbewegung bedingten Eigenschaften des Lichtes auch an den chemisch wirksamen Strahlen beobachtet worden. Bérard fand, dass sie Polarisationserscheinungen zeigen, Arago wies Interferenz nach; dass die Schwingungsrichtung des polarisierten Strahles auf die chemische Wirkung keinen Einfluss hat, ist noch ausdrücklich von Draper[2]) festgestellt worden.

Endlich hat sich erwiesen, dass die Gesetze für die Intensität der photochemischen Wirkungen, ihre Änderung mit der Entfernung, durch Reflexion, Brechung und Polarisation, sowie endlich durch absorbierende

[1]) A. ch. ph. (3) 9, 263. 1843.
[2]) Phil. Mag. (4) 1, 368. 1851.

Medien genau dieselben sind, wie sie für die physiologische Helligkeit erwiesen waren. Die grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der messenden Photochemie oder Aktinometrie verdanken wir Bunsen und Roscoe.

Zweites Kapitel. Die Aktinometrie.

1. **Aktinometrie.** Die erste Aufgabe, welche zum Zweck wissenschaftlicher Erforschung eines neuen Gebietes gelöst werden muss, nachdem die Natur desselben qualitativ bekannt geworden ist, besteht in der Auffindung einer passenden Messmethode. Aus Herschels Bezeichnung der Strahlen, insofern sie chemische Wirkung üben, als aktinischer Strahlen, ist der Name Aktinometrie für die Lehre von der Messung derselben gebildet worden.

Als die ersten, noch ganz rohen aktinometrischen Versuche können die oben erwähnten von Senebier über die verschiedene Wirkung der Spektralfarben angesehen werden. Sie beruhen auf der Annahme, dass zur Erzeugung einer bestimmten chemischen Wirkung geringere Intensität des Lichtes durch grössere Dauer der Einwirkung kompensiert werden kann und enthalten implicite den Satz, dass die gleiche Wirkung sich ergiebt, wenn das Produkt von Intensität und Dauer gleichgross ist. Von einem klaren Erfassen dieses Satzes ist freilich noch nicht die Rede, viel weniger von einem Beweise desselben.

Die Versuche von Senebier gehen nicht über eine unsichere subjektive Schätzung der Wirkung hinaus. Ein objektives Mass für die chemische Lichtwirkung hat etwas später (1792) Saussure in der Messung der Umwandlung gefunden, welche das Chlorwasser im Sonnenlicht erleidet. Die Thatsache, dass Chlorwasser sich im Dunklen unverändert hält, im Lichte dagegen Sauerstoff und Salzsäure bildet, war etwas früher (1785) von Berthelot entdeckt worden.

Dieselbe Reaktion ist später[1]) von W. C. Wittwer aktinometrisch verwertet worden.

Gay-Lussac und Thénard entdeckten 1809 die Einwirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Chlor und Wasserstoffgas. Die Benutzung dieses Vorganges zu aktinometrischen Zwecken rührt von Draper[2]) her, welcher ein eigenes Instrument, das „Tithonometer" konstruierte, mit

[1] Pogg. 94, 597. 1855.

[2]) Phil. Mag. (3) 23, 401. 1843.

dem er einige wichtige allgemeine Thatsachen feststellte. Die folgende Fig. 19 giebt eine Darstellung desselben. Eine Glasröhre a c ist in Form eines umgekehrten Hebers mit etwas divergenten Schenkeln gebogen; einerseits ist sie (bei a) geschlossen, andererseits verlängert sie sich in ein schmales Skalenrohr c f. Der schraffierte Teil ist geschwärzt, d ist ein Schirm. Man füllt das Instrument mit Salzsäure, welche durch Elektrolyse mit Chlor gesättigt ist, entwickelt mit Hilfe der eingeschmolzenen Platindräthe x y im Instrument selbst die erforderliche Menge Chlorknallgas, bis die Salzsäure an das obere Ende der Skala gestiegen ist, und überzeugt sich durch Aussetzen an diffuses Tageslicht, dass dasselbe beim Belichten vollständig verschwindet. Bleibt noch eine Wasserstoffblase, so kann man mit Hilfe des dritten Drathes z die vollständige Sättigung der Salzsäure mit Chlor herbeiführen.

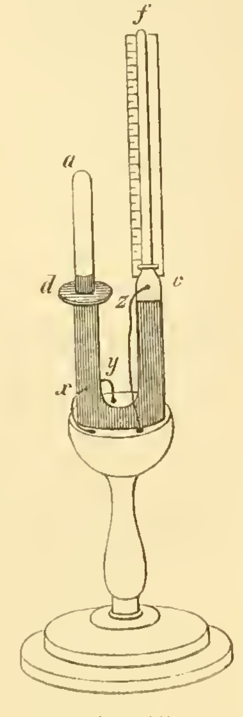


Fig. 19.

2. **Bunsen und Roscoes Aktinometer.** Bunsen und Roscoe zeigten,[1]) dass Draper bei der Konstruktion seines Instruments einige wichtige Umstände übersehen hat. Da die Empfindlichkeit des Chlorknallgases gegen Licht sich äusserst abhängig von der Zusammensetzung zeigt, so muss jeder Umstand, welcher diese beeinflusst, auch jene verändern. Solche Umstände sind aber durch die wechselnden Druckverhältnisse im Tithonometer gegeben, da die Absorptionscoefficienten des Wasserstoffs und Chlors sehr verschieden sind, und daher bei Änderungen des Druckes keineswegs gleiche Volume beider Gase von der Flüssigkeit abgegeben oder aufgenommen werden.

Bunsen und Roscoe stellten zunächst fest, dass nach mehrstündiger Elektrolyse reiner Salzsäure von 1·148 spez. Gew. zwischen Kohleelektroden das entwickelte Gas aus gleichen Volumteilen Chlor und Wasserstoff besteht, und in seiner Zusammensetzung ganz konstant ist. Mit solchem reinen Chlorknallgase beschickten sie durch drei- bis sechstägiges Hindurchleiten den in Fig 20 dargestellten aktinometrischen Apparat. Das Insolationsgefäss i ist in flacher Dosenform aus dünnem Glase ge-

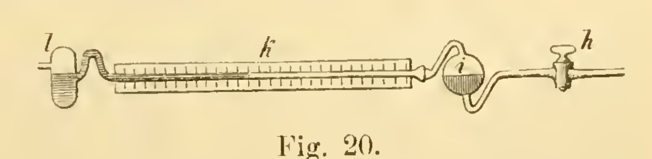


Fig. 20.

[1]) Pogg. 100, 43. 1857.

blasen; es enthält in seinem unteren, geschwärzten Teile Wasser und steht durch einen Schliff mit dem Skalenrohr k in Verbindung. Nach der anderen Seite ist es durch einen Hahn abgeschlossen. Das Skalenrohr trägt am Ende ein kleines, mit Wasser gefülltes Gefäss l. Wenn alle Flüssigkeiten dieses Apparates mit Chlorknallgas gesättigt sind, so schliesst man den Hahn h. Fällt jetzt ein Lichtstrahl auf i, so wird Salzsäure gebildet, welche von dem in i befindlichen Wasser sofort aufgenommen wird. Dem entsprechend bewegt sich ein Wasserfaden im Skalenrohre von l nach i, welcher die Menge des gebildeten Chlorwasserstoffs und somit die Lichtmenge zu bestimmen gestattet. Natürlich muss der ganze Apparat durch eine passende Umhüllung gegen jede fremde Lichtwirkung geschützt sein.

An diesem Apparat, der eine äusserst sorgsame Behandlung erfordert, haben Bunsen und Roscoe nun eine genügende Konstanz der Angaben, unabhängig von äusseren Umständen erzielen können. Die Einstellungen waren bei ungeänderter Lichtquelle proportional der Zeit der Belichtung, und ergaben sich unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmassregeln auch nach erneuter Füllung gleich gross für gleiche Lichtintensität. Die Temperatur äusserte innerhalb 18° bis 26° gleichfalls keinen Einfluss, so dass das Instrument allgemein vergleichbare Messungen ermöglichte, deren Einheit nur von den Dimensionen des Insolationsgefässes und des Skalenrohrs abhängig war.

Das Bunsen-Roscoesche Aktinometer hat in der Folge einige Abänderungen erfahren, die indessen kaum über das Stadium des Vorschlages hinausgekommen sind. So ersetzt Burnett[1]) den Wasserstoff des Chlorknallgases durch Kohlenoxyd, um der Explosionsgefahr bei zu starkem Licht zuvorzukommen. Dufour[2]) misst die Stärke eines elektrischen Stromes, welche erforderlich ist, um gerade die Chlorknallgasmenge wieder herzustellen, welche durch die Lichtwirkung verschwindet.

Bei dieser Gelegenheit soll auf einen häufig begangenen Irrtum hingewiesen werden. Man hat zuweilen die Wärmemenge, welche bei dem durch das Licht ermittelten Verbindungsvorgang frei wird, als Äquivalent der photochemischen Energie aufgefasst. Das ist ganz irrtümlich, denn diese Wärme rührt ausschliesslich von der vorhandenen chemischen Energie her. Das Licht leistet nur die Arbeit, welche erforderlich ist, um das Chlor in den Zustand zu versetzen, vermöge dessen es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff ver-

---

[1]) Phil. Mag. (4) 20, 406. 1860.

[2]) Beibl. 1881, 522.

bindet. Über die Beschaffenheit dieser Veränderung haben wir keine Kenntnis. Von Budde[1]) ist die Vermutung ausgesprochen worden, dass die fragliche Änderung die Trennung der Chlormolekeln in einzelne Atome, $Cl^2 = 2\,Cl$, ist. Die scheinbare Bestätigung dieser Vermutung durch die stärkere Ausdehnung, welche freies Chlor anderen Gasen gegenüber im Sonnenlicht erfährt, ist von demselben Autor später[2]) als irrtümlich erkannt worden, da die Erscheinung durch eine starke Absorption des Lichtes im Chlor und entsprechende Erwärmung hervorgerufen wird, doch ist dadurch die Vermutung selbst nicht hinfällig geworden.

3. **Eders Aktinometer.** Die Oxalsäure, welche für sich ziemlich beständig ist, erfährt durch zahlreiche Metallsalze im Lichte eine Oxydation zu Kohlensäure. Diese Wirkung wird von Uranoxyd-, Eisenoxyd- und Quecksilberoxydsalzen hervorgebracht; wahrscheinlich wird jedes Metall sich verwenden lassen, welches zwei verschiedene, leicht in einander übergehende Oxydationsstufen besitzt. Die Kenntnis der Lichtempfindlichkeit der Oxalsäure bei Gegenwart von Quecksilberoxydsalzen geht bis auf Torbern Bergmann (1776) zurück; zu aktinometrischen Zwecken ist die Methode von Fowler und Marchand vorgeschlagen worden und J. M. Eder[3]) hat die Umstände ermittelt, unter welchen man genaue Messungen erhält.

Ein Becherglas von 120 ccm Inhalt wird mit einem lichtdichten Überzuge und einem übergreifenden Deckel versehen, in welchem sich eine Öffnung von bekannter Grösse (1 bis 10 cm^2) befindet. Die lichtempfindliche Lösung wird hergestellt, indem man einerseits 80 g Ammoniumoxalat in 2 l Wasser, andererseits 50 g Quecksilberchlorid in 1 l Wasser auflöst, beide Flüssigkeiten vermischt und sie einige Minuten dem Tageslicht aussetzt, bis eine Trübung erscheint. Letzteres geschieht, um die Lösung mit Quecksilberchlorür zu sättigen. Von dem Gemenge werden 100 ccm in das Becherglas gebracht. Im Lichte scheidet sich alsbald Quecksilberchlorür nach der Reaktion ab

$$2\,HgCl^2 + (NH^4)^2C^2O^4 = 2\,NH^4Cl + CO^2 + 2\,HgCl.$$

In dem Masse, wie die Lösung durch die Lichtwirkung ärmer an Quecksilberchlorid wird, verlangsamt sich der Zersetzungsvorgang. Das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wächst somit nicht proportional der Wirkung des Lichtes, sondern langsamer. Zur empirischen Korrektion

[1]) Pogg. 144, 213. 1871.

[2]) ib. Erg. VI, 477. 1873.

[3]) Wien. Ak.-Ber. (2) 80, Okt. 1879.

der entsprechenden Fehler hat Eder durch gleichzeitige Belichtung von Lösungen, welche verschiedene Mengen Sublimat enthielten, die durch gleiche Lichtwirkung ausgeschiedenen Quecksilberchlorürmengen gemessen und giebt folgende Tabelle zur Korrektion der unmittelbaren Wägungen. Die Zahlen sind Gramme.

gef.	korr.	gef.	korr.
0·050	0·0505	0·650	0·746
0·100	0·103	0·700	0·830
0·150	0·156	0·750	0·894
0·200	0·211	0·800	0·964
0·250	0·265	0·850	1·037
0·300	0·323	0·900	1·106
0·350	0·380	0·950	1·176
0·400	0·439	1·000	1·247
0·450	0·499	1·100	1·400
0·500	0·560	1·200	1·670
0·550	0·621	1·300	1·950
0·600	0·683	1·350	2·140

Hat man durch die zu messende Lichtwirkung eine Ausscheidung von Quecksilberchlorür erhalten, so geht man mit dem Gewicht des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags in die erste Spalte unter gef. ein und findet in der korrespondierenden Zahl der zweiten Spalte unter korr. dasjenige Gewicht, welches entstanden wäre, wenn die Lösung stets dieselbe Konzentration behalten hätte, und welches daher der Lichtwirkung proportional ist. Indessen hält Eder selbst seine Zahlen über 1·0 hinaus für unsicher und empfiehlt, die Belichtung nicht weiter zu treiben.

Eder hat ferner den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Ausscheidung untersucht und giebt folgende Tabelle

0°	100
8°	105·3
15°	111·2
25°	125
30°	139
40°	177
48°	209
60°	304
80°	506
100°	1850

Wird die bei 0° ausgeschiedene Menge gleich 100 gesetzt, so werden bei den angegebenen Temperaturen die verzeichneten Mengen ausgeschieden. Wie man sieht, nehmen die Zahlen mit wachsender Tem-

peratur anfangs langsam, später immer schneller zu. Leider finde ich in meiner Quelle[1]) keine Angabe darüber, ob die Werte bereits wegen der Konzentrationsänderung berichtigt sind.

Schliesslich soll erwähnt werden, dass auf das Edersche Photometer hauptsächlich die ultravioletten Strahlen einwirken.

4. **Andere chemische Aktinometer.** Auf die Überführung von Oxalsäure in Kohlensäure mittelst reduzierbarer Metallsalze haben viele Autoren Aktinometer zu begründen gesucht. Niepce de St. Victor empfahl Urannitrat und Oxalsäure (1859), Draper nahm 1857 oxalsaures Eisenoxyd. Die technische Ausführung der Messungen ist meistenteils auf die Verdrängung der Flüssigkeit durch die entwickelte Kohlensäure begründet und hat von verschiedenen Autoren mannigfaltige Abänderungen erfahren.[2]) Doch sind diese Instrumente kaum für technische, geschweige denn für wissenschaftliche Zwecke brauchbar. Auch die exakteren Messmethoden mit Hilfe chemisch-analytischer Bestimmungen ergeben nur eine scheinbare Genauigkeit, solange nicht der Einfluss der stetig wechselnden Zusammensetzung ausreichend berücksichtigt wird.

Unter diesen Einwand fallen auch die Versuche von Leeds[3]) über die Jodausscheidung aus Lösungen von Kalium-, Lithium- und Cadmiumjodid, welche mit verschiedenen Säuren versetzt wurden. Die Jodausscheidung ist vom vorhandenen Sauerstoff abhängig und dadurch enthalten die Versuche einen Faktor von unbekanntem und wechselndem Betrage.

Eine Reihe weiterer Vorschläge von ähnlicher Beschaffenheit übergehe ich.

5. **Theorie der chemischen Aktinometer.** Bei den Apparaten von Draper und Bunsen und Roscoe, in welchen die lichtempfindliche Substanz ein Gasgemenge ist, aus welchem das Produkt der Lichtwirkung, die Salzsäure, im Moment des Entstehens entfernt wird, bringt eine konstante Lichtwirkung, in gleichen Zeiten gleiche Ausschläge und in verschiedenen Zeiten proportionale Ausschläge hervor. Anders ist es bei lichtempfindlichen Flüssigkeiten, deren Gehalt sich während des Versuches unaufhörlich ändert und ändern muss. Die Theorie derartiger Aktinometer hat Wittwer[4]) gegeben, zunächst für das von ihm benutzte Chlorwasser. Dieselbe lässt sich aber nötigenfalls ohne Schwierigkeit verallgemeinern.

---

[1]) Handb. d. Photogr. I, 172.

[2]) Näheres in Eders Handb. der Photogr. I, 155 und ff.

[3]) Phil. Mag. (5) 10, 89. 1880.

[4]) Pogg. 94, 598. 1855.

1. Die chemische Wirkung derselben Lichtmenge ist proportional dem Gehalt der Flüssigkeit an lichtempfindlichem Stoff.

Nach diesem Satze, den Wittwer als von vornherein einleuchtend aufstellt, muss das Verhältnis der Konzentrationen zweier verschiedener Lösungen bei gleichzeitiger Belichtung sich unverändert erhalten. Denn sei z. B. zu Anfang die eine Lösung doppelt so stark wie die andere, so wird durch die Belichtung doppelt so viel lichtempfindlicher Substanz aus ihr verschwinden, und der Rückstand bleibt wieder doppelt so stark, wie der andere. Wittwer bewies den Satz experimentell, indem er Chlorwasser von verschiedenem Gehalt gleichzeitig insolierte und den unveränderten Rest mass. Er fand

Chlorgehalt		Verhältnis	
vor dem Versuche	nach dem Versuche	vor dem Versuche	nach dem Versuche
3·16	2·27	1·00	1·000
2·37	1·71	0·75	0·751
1·58	1·15	0·50	0·505
3·01	2·19	1·00	1·000
2·26	1·62	0·75	0·739
1·51	1·12	0·50	0·512
3·01	1·77	1·00	1·000
2·26	1·30	0·75	0·732
1·51	0·89	0·50	0·502

Wie man sieht, findet sich der Satz mit ziemlicher Annäherung bestätigt. Die Zahlen bedeuten Gewichtsteile Chlor auf 1000 Teile Wasser.

Wenn zweitens eine konstante Lichtquelle wirkt, so wird die Änderung ds des Gehaltes proportional dem augenblicklichen Gehalt s, und ferner proportional der Zeit dt und der konstanten Intensität J erfolgen. Wir setzen demgemäss

$$ds = -J s dt$$

wo das negative Zeichen angiebt, dass mit zunehmender Zeit der Gehalt s abnimmt. Bei der Integration ist zu beachten, dass für den Anfang, $t = o$, der ursprüngliche Gehalt s_0 einzuführen ist. Wir finden nach Elimination der Konstanten

$$l \frac{s_0}{s} = J t$$

wo l den natürlichen Logarithmus bedeutet. Beim Übergang zu dekadischen Logarithmen folgt

$$\log \frac{s_0}{s} = 0{\cdot}4343\, J\, t.$$

Es muss also der Logarithmus des Verhältnisses zwischen dem anfänglichen und dem zeitlichen Gehalt porportional der Zeit sein. Aus den Tabellen von Wittwer gebe ich die folgenden wieder

t	s	J t beob.	ber.
0′	3·329	—	—
10′	2·969	0·1143	0·1094
20′	2·613	0·2419	0·2189
30′	2·432	0·3137	0·3283
40′	2·108	0·4568	0·4377
60′	1·723	0·6584	0·6566
70′	1·601	0·7319	0·7660
0′	2·875	—	—
10′	2·560	0·1158	0·1117
20′	2·317	0·2158	0·2234
30′	2·094	0·3168	0·3351
40′	1·860	0·4353	0·4468
50′	1·622	0·5725	0·5585
70′	1·291	0·8008	0·7819

Auch hier sieht man die beobachteten und die unter der Voraussetzung der obigen Beziehung berechneten Werte von $\log \frac{s_0}{s} = J\, t$ in naher Übereinstimmung.

Bei dieser Rechnung sind indessen einige Umstände ausser Acht gelassen worden. Zunächst wurde angenommen dass der Zersetzungsvorgang nur durch die Lichtintensität bedingt ist, dass also die bei der Umsetzung gebildete Salzsäure keinen Einfluss auf den Vorgang ausübt. In einer Kritik von Wittwers Versuchen, die trotz ihrer Berechtigung in einzelnen Dingen, namentlich in Bezug auf die experimentelle Ausführung, in der Hauptsache viel zu weit geht, haben Bunsen und Roscoe[1]) gezeigt, dass diese Annahme falsch ist; die Gegenwart grösserer Mengen Salzsäure (etwa 10 Prozent) kann die Zerlegung des Chlorwassers im Lichte ganz aufheben. Dies rührt daher, dass konzentrierte Salzsäure im Lichte ihrerseits mit dem Sauerstoff der Luft Chlor und Wasser bildet. Indessen enthält das von Wittwer benutzte Chlorwasser

[1]) Pogg. 96, 373. 1855.

0·1 bis 0·4 Proz. Chlor und kann daher auch nach der Zersetzung nicht mehr Salzsäure enthalten. Wittwer hat von vornherein und auch später[1]) wiederholt darauf hingewiesen, dass Chlorwasser unter 0·1 Prozent Chlor nicht mehr Resultate giebt, welche mit der einfachen Formel übereinstimmen; über die Ursache der Abweichung liegt keine Untersuchung vor, sondern nur die Angabe, dass die Zersetzung in verdünnter Lösung schneller erfolgt, als nach der Formel zu erwarten wäre.

Man könnte die ursprüngliche Gleichung durch Einführung eines Faktors, welcher den Einfluss der Salzsäure proportional der Menge derselben zur Geltung bringt, vervollständigen, doch liegt keine hinreichend ausgedehnte Versuchsreihe vor, um die entsprechende Konstante zu bestimmen und die Formel zu prüfen. Auch tritt hier der störende Umstand auf, dass die Zerlegung des Wassers durch Chlor kein einfacher Vorgang ist, der durch die Gleichung $H^2O + Cl^2 = 2HCl + O$ ausgedrückt wird, denn es bilden sich neben der Salzsäure konstant bestimmte Mengen von Chlorsäure.[2]) Dem entsprechend fand Wittwer, dass seine Formel ungültig wird, wenn der Chlorgehalt unter ein Tausendstel sinkt.

Ähnlichen Einwänden sind alle Aktinometer ausgesetzt, bei welchen die Umwandlungsprodukte mit der nicht umgewandelten Substanz gemengt bleiben, also alle, mit Ausnahme des von Bunsen und Roscoe. Dazu kommt, dass bei den meisten Aktinometern sich mehrere Stoffe an der Reaktion beteiligen. Sind diese nicht von vornherein in äquivalenten Mengen vorhanden, so ändert sich nicht nur die absolute Menge des lichtempfindlichen Stoffes während der Reaktion, sondern auch das Verhältnis seiner Bestandteile und der Zersetzungsvorgang kann in keiner Weise mehr der einfachen Formel von Wittwer entsprechen. Erst wenn einer der Stoffe in so grosser Menge vorhanden ist, dass die Änderung derselben während der Reaktion praktisch nicht mehr in Betracht kommen kann, wird wieder die einfache Formel gültig.

Von verschiedenen Autoren ist die Bemerkung gemacht worden, dass die Lichtempfindlichkeit in hohem Masse von den Mengenverhältnissen der Bestandteile einer aktinometrischen Verbindung abhängig ist. Es wäre von grossem Interesse, die hier auftretenden Beziehungen systematisch zu untersuchen; für die mathematische Behandlung der entsprechenden Vorgänge werden die massgebenden Gesichtspunkte weiter

[1]) Pogg. 97, 304. 1856 und L. A. Suppl. 4, 63. 1865.

[2]) Popper, L. A. 227, 161. 1885.

unten in dem Kapitel über die Gesetze des Verlaufs chemischer Reaktionen ausführlich besprochen werden.

Ausser der oben besprochenen Vernachlässigung hat Wittwer in seiner ersten Abhandlung noch eine zweite namhaft gemacht. Durch die Einwirkung auf das Chlorwasser werden von dem auffallenden Licht bestimmte Strahlen verbraucht. Ist die Schicht unendlich dick, so werden alle Strahlen, welche überhaupt zur Wirkung befähigt sind, dieselben ausüben, hat sie aber eine begrenzte Dicke, so wird nur ein Teil der Strahlen absorbiert werden und zur Wirkung gelangen. Dieser Teil hängt ausser von der Schichtdicke noch vom Absorptionscoefficienten des lichtempfindlichen Mittels ab, d. h. von dem Bruchteil des Lichtes, welcher von einer Schicht, deren Dicke gleich eins ist, absorbiert wird. Je grösser der Absorptionscoefficient ist, um so vollständiger ist bei gegebener Dicke die Absorption.

Dieser Einwand trifft alle chemischen Photometer. Bei dem Apparat von Bunsen und Roscoe sind die Umstände die günstigsten, weil das Produkt der Lichtwirkung, das Chlorwasserstoffgas, in dem Masse entfernt wird, als es entsteht, und die Absorptionsverhältnisse daher ungeändert bleiben.

Alle anderen Aktinometer aber verändern während der Messung ihre Beschaffenheit und demgemäss voraussichtlich auch ihren Absorptionscoefficienten. Hier lässt sich nur dadurch Abhilfe schaffen, dass man Stoffe mit möglichst hohem Absorptionscoefficienten benutzt, und sie in möglichst dicker Schicht anwendet.

Wittwer hat (a. a. O.) versucht, den Einfluss der Absorption mathematisch zu formulieren, doch ist er nicht zu einem ihn befriedigenden Ergebnis gelangt und begnügt sich mit der Aufstellung und Anwendung einer empirischen Korrektionsformel.

6. **Photographische Aktinometer.** Am nächstliegenden, und deshalb auch zuerst angewandt ist zu aktinometrischen Zwecken die Intensität der Färbung oder Schwärzung lichtempfindlicher Flächen. So hatte Senebier die oben erwähnten ersten aktinometrischen Versuche mit Chlorsilberpapier angestellt, und bis auf unsere Zeit werden immer wieder neue Vorrichtungen angegeben, um dies Prinzip nutzbar zu machen.

Indessen haben erst Bunsen und Roscoe[1]) das Verfahren zu einer wissenschaftlich brauchbaren Messmethode ausgestaltet. Zunächst bewiesen sie (s. w. u.), dass auf Chlorsilberpapier gleiche Schwärzungen erzielt werden, wenn bei verschiedener Intensität die Belichtungsdauer

---

[1]) Pogg. 117, 531. 1862.

umgekehrt proportional derselben gewählt werden, dass also gleiche Produkte von Lichtstärke und Dauer gleiche Schwärzungen ergeben.

Ferner stellten sie durch eine lange Reihe von Versuchen fest, unter welchen Umständen man ein lichtempfindliches Papier von stets gleichbleibenden Eigenschaften erlangen kann. Das Ergebnis ist folgendes. In 3 l Wasser werden 300 g reines Chlornatrium gelöst. Die Flüssigkeit kommt in eine Schale von passender Grösse; photographisches Rohpapier (nicht albuminiert) wird völlig untergetaucht, 5 Minuten lang im Bade gelassen und dann senkrecht hängend an der Luft getrocknet.

Das Silberbad enthält 120 g Silbernitrat in 1 l Wasser. Man lässt das gesalzene Papier 2 Minuten auf der Oberfläche schwimmen und trocknet es dann an der Luft. Es kann bis 24 Stunden im Dunklen ohne Veränderung aufbewahrt bleiben.

Ein derartig präpariertes Papier ist, wie Bunsen und Roscoe an einer grossen Zahl von Messungen gezeigt haben, von stets gleicher Empfindlichkeit. Um dasselbe zu Messungen der chemischen Lichtstärke zu benutzen, bedienen sich die Verfasser eines schweren Pendels, durch dessen Schwingung ein dünnes, geschwärztes Glimmerblatt über einen Schlitz von 1·5 cm Breite und 19 cm Länge hin und her geschoben wird. Dadurch wird jeder Punkt des Schlitzes eine aus der Schwingungsdauer und der Amplitude des Pendels leicht zu berechnende Zeit lang dem Lichte ausgesetzt, und zwar so, dass diese Zeit von Null bis zur Schwingungsdauer des Pendels anstieg. Durch Wiederholung des Versuches konnte man die Zeit verdoppeln, verdreifachen u. s. w.

Auf diese Weise entstand ein Streifen, dessen Färbung von einem Ende bis zum andern stetig zunahm. Derselbe wurde hinter einer kreisförmigen Öffnung, welche zur Hälfte mit einem Papier von Normalfärbung bedeckt war, so lange verschoben, bis die Stelle gefunden war, wo seine Färbung mit der normalen übereinstimmte. Aus der Entfernung dieser Stelle vom Anfangspunkt der Schwärzung, welche an einem Massstabe gemessen wurde, liess sich die Insolationsdauer t berechnen.[1]) Da zur Erzielung derselben Schwärzung, wie oben erwähnt, das Produkt von Lichtstärke J und Zeit t konstant sein muss, so folgt aus $Jt = \text{konst.}$ die Intensität $J = \frac{\text{const.}}{t}$, d. h. die Lichtstärke ist umgekehrt proportional der für die gleiche Schwärzung erforderlichen Insolationsdauer.

---

[1]) Die Autoren hatten ein für allemal eine Tabelle dafür berechnet.

Die Normalfarbe wird hergestellt, indem 1000 Teile Zinkoxyd (auf nassem Wege gewonnen) mit einem Teile Lampenruss (mit Terpentinöl erhalten und 5 Minuten geglüht) solange auf einem Reibstein mit Wasser, welches 0·8 Prozent Hausenblase enthielt, gerieben wurden, bis die Farbe sich nicht mehr änderte. Eine Stunde genügt im Allgemeinen. Die nachstehenden Zahlen zeigen, dass auf diesem Wege sich eine unveränderliche Farbe herstellen lässt.

Darstellung	Ablesung				Mittel
I	72·0	71·8	71·5	72·5	71·95
II	72·5	72·0	72·0	72·0	72·12
III	72·9	73·0	—	—	72·95
IV	72·0	72·0	72·2	73·2	72·35
					72·44

Die Zahlen sind Ablesungen an der Skale; die Mittelwerte der vier Darstellungen weichen nur um 0·5 mm vom allgemeinen Mittel ab.

Um bei der Beobachtung von kleinen Unterschieden der Farbe unabhängig zu sein, sowie um den belichteten Streifen nicht zu verändern, wird die Messung im Natriumlicht, das durch eine Linse konzentriert wird, vorgenommen.

Auf diese Weise haben Bunsen und Roscoe ein überall in gleicher Weise herstellbares und vergleichbare Resultate gebendes Aktinometer erhalten, welches in der Folge von Roscoe mehrfach zu meteorologischen Zwecken angewendet wurde. Als Einheit der chemischen Lichtstärke nehmen sie diejenige an, welche in einer Sekunde ihrem Chlorsilberpapier die Normalfarbe erteilt.

Da die Anwendung des Pendelapparats unbequem ist, hat Roscoe später[1]) die Versuche so ausgeführt, dass er durch den Vergleich eines im Pendelapparat belichteten Streifens mit einem anderen, welcher durch Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron fixiert war, diesen graduierte, d. h. die jeder Stelle entsprechende Lichtintensität feststellte. Zur Ausführung einer Messung war dann nur erforderlich, ein Stück Normalsilberpapier während einer bestimmten Zeit zu belichten und die entstandene Schwärzung am graduierten Streifen aufzusuchen.

Von anderen Formen des photographischen Aktinometers ist wegen seiner Einfachheit auch das von H. W. Vogel[2]) konstruierte zu nennen. Man erhält es, wenn man aus gleichförmigem Seidenpapier eine Reihe gleich breiter Streifen schneidet, deren Länge stufenweise abnimmt, sie

[1]) Pogg. 124, 353. 1865.
[2]) Pogg. 134, 146. 1868.

über einander klebt und dadurch eine Skale von abnehmender Transparenz herstellt. Die Lichtmengen, welche durch die verschiedenen Lagen durchgehen, bilden eine geometrische Progression; geht durch die erste Papierlage $\frac{1}{n}$ des auffallenden Lichtes, so durchdringt $\frac{1}{n}$ von diesem, also $\frac{1}{n^2}$ der ursprünglichen Menge die zweite Schicht und allgemein $\frac{1}{n^p}$ die p^{te} Schicht. Legt man hinter das Streifensystem lichtempfindliches Papier, so lässt sich die Lichtintensität aus der Zahl der Schichten, durch welche noch eine Wirkung stattgefunden hat, entnehmen. Zur Bequemlichkeit des Erkennens und Abzählens sind die einzelnen Lagen mit schwarzgedruckten Nummern versehen, welche weiss auf dem gefärbten Kopierpapier erscheinen.

7. **Galvanische Messung der photochemischen Wirkung.** Eine jede materielle Verschiedenheit zweier Elektroden, welche in einem Leiter zweiter Ordnung tauchen, strebt sich auszugleichen und ruft demgemäss einen galvanischen Strom hervor, durch dessen Wirkung der erforderliche Stofftransport zu Stande kommt. Daher lässt sich von vornherein voraussehen, dass auch zwei mit einer lichtempfindlichen Schicht überzogene Metallplatten in einer leitenden Flüssigkeit alsbald eine Potentialdifferenz zeigen werden, sowie die eine durch Lichtwirkung verändert ist. Die entsprechende Beobachtung ist zuerst von E. Becquerel[1]) gemacht und zur Konstruktion eines Photometers[2]) verwertet worden. Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen mit diesem Apparat sind in mehreren Abhandlungen[3]) niedergelegt worden, aus denen das Wesentliche hier zusammengestellt werden soll.

Der Apparat besteht aus einem gläsernen Troge, welcher mit angesäuertem Wasser gefüllt ist und zwei Platten von reinem Silber enthält, welche mit Jodsilber (eventuell Chlor- und Bromsilber) überzogen sind. Dieselben stehen mit einem empfindlichen Galvanometer in Verbindung.[4]) Lässt man durch einen passenden Schirm Licht auf die eine Platte fallen, so entsteht alsbald ein Strom, dessen Intensität am Galvanometer abgelesen werden kann. Mit Hilfe dieses Apparates konnten alle Beziehungen zwischen der Wellenlänge und der Intensität der chemischen Wirkung, welche sich durch photographische Aufnahme des Spektrums in grossen Zügen ergeben hatten (S. 401), quantitativ ge-

[1]) C. r. 561. 1839. [2]) ib. 13, 198. 1841.

[3]) A. ch. ph. 9, 257. 1843; ib. (3) 32, 176. 1851.

[4]) Die Einzelheiten finden sich A. ch. ph. (3) 32, 177. 1851.

messen werden. Insbesondere ergab sich das verschiedene Verhalten der vorgängig belichteten und der unbelichteten Silberhaloide sehr deutlich; während die ersteren zwei Maxima der Wirkung eines im Orange zwischen D und E und eines im Violetten zwischen G und H aufwiesen, zeigten die letzteren nur das Maximum im Violett. Folgende Zahlenreihe gilt für die Intensität der beobachteten Ströme an den bezeichneten Frauenhoferschen Linien

A	B	C	D	E	F	G	H	J	M	N	O	P
0·05	0·20	0·32	0·68	0·75	0·25	0·65	0·72	0·40	0·27	0·17	0·13	0·05
			Maximum			Maximum						

Dasselbe Ergebnis erhielt Becquerel durch die Anwendung farbloser und farbiger Schirme: wo die photographische Wirkung aufgehoben war, verschwand auch die photoelektrische.

Becquerels Versuche sind später von Dewar[1]) und Jegorow[2]) mit einigen Abänderungen wiederholt worden; der letztgenannte Autor hat die elektromotorische Kraft der photochemischen Wirkung gemessen und sie bis 0·15 eines Daniellschen Elementes gefunden.

Drittes Kapitel.
Die Gesetze der photochemischen Wirkung.

1. Die geometrischen Gesetze der strahlenden Energie. Für den sichtbaren Anteil der strahlenden Energie ist eine Reihe von Gesetzen unter der Voraussetzung abgeleitet worden, dass dieselbe sich geradlinig durch den Raum bewege und von spiegelnden Flächen unter einem dem Einfallswinkel gleichen Reflexionswinkel zurückgeworfen werde. Eine andere Gruppe experimentell gefundener Thatsachen, zuerst die Erscheinungen der Brechung, sodann aber die der Interferenz, Polarisation und doppelten Brechung machten ein Eingehen auf die Natur der Strahlen als einer transversalen Wellenbewegung nötig.

Alle die hierhergehörigen, für das sichtbare Licht giltigen Beziehungen, behalten für die chemisch wirksamen Strahlen eine unveränderte Geltung. Dies geht schon daraus mit Sicherheit hervor, dass man jede objektive optische Erscheinung photographieren kann. Es wäre dies nicht möglich, wenn die strahlende Energie, welche chemische Wirkungen

[1]) Proc. Roy. Soc. 27, 354. 1878.
[2]) Beibl. 1879, 288.

erzeugt, durch Reflexion und Brechung in andere Bahnen gelenkt würde, als die leuchtenden Strahlen.

Bei der Konstruktion der für photochemische Zwecke bestimmten Instrumente muss aber beachtet werden, dass die wirksamsten Strahlen (für die gewöhnlich benutzten Silbersalze) im Violett gelegen sind. Bei der Berechnung der kombinierten Linsen hat man daher nicht die komplementären Farben zur Deckung zu bringen, sondern die hellsten Strahlen mit den chemisch wirksamsten zu vereinigen, da sonst die Ebene, in welcher ein scharfes optisches Bild entsteht, von der, in welcher die aktinischen Strahlen sich vereinigen, verschieden ist und das Instrument einen „chemischen Fokus" erhält.

Weniger eingehend bearbeitet, als die geometrischen Gesetze der Lichtbewegung, sind die über die quantitativen Beziehungen der Lichtintensität. Deshalb soll das, was auf diesem Gebiet für die aktinischen Strahlen festgestellt worden ist, in folgendem eine ausführlichere Besprechung finden.

2. Der photochemische Effekt. Die den Versuchen von Senebier zu Grunde liegende Annahme, dass zur Erzeugung einer bestimmten Lichtwirkung die Dauer der Belichtung im umgekehrten Verhältnis ihrer Intensität zunehmen müsse, ist später von Malaguti [1]) ausdrücklich formuliert, aber nicht experimentell bewiesen worden. Den Beweis, dass Lichtstärke und Wirkung proportional sind, hat zuerst Draper [2]) mittelst seines Tithonometers (S. 402) geführt, indem er von einer weissen Fläche mittelst einer Linse ein Bild auf den Apparat fallen liess. Wurde von der Linse ein Sektor von bekanntem Winkel zugedeckt, so nahm die Lichtstärke des Bildes im entsprechenden, genau bekannten Verhältnis ab. In gleichem Verhältnis änderte sich der Ausschlag im Apparat.

	I		II	
Lichtmenge	beob.	ber.	beob.	ber.
1	2·18	2·22	2·69	2·75
2	4·27	4·45	5·75	5·50
3	6·70	6·67	8·25	8·25
4	8·90	8·90	11·00	11·00

Mit weniger einfachen Mitteln hat Hankel [3]) dieselbe Aufgabe gelöst, indem er polarisiertes Licht durch ein Nicolsches Prisma gehen und dann auf lichtempfindliches Papier wirken liess. Da die Intensität

---

[1]) A. ch. ph. 72, 5. 1839.
[2]) Phil. Mag. (3) 23, 406. 1843.
[3]) Abh. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. 9, 55. 1862.

des Lichtes in diesem Falle dem Quadrat des Cosinus des Winkels zwischen dem Hauptschnitt des Nikols und der Polarisationsebene des Strahls proportional ist, so konnte Hankel die Versuche so führen, dass Licht von verschiedener Intensität so lange wirkte, bis gleiche Schwärzung eintrat; die erforderlichen Zeiten waren nahe umgekehrt proportional dem Verhältnis der Intensitäten.

In viel weiterem Umfange bestätigten später[1]) Bunsen und Roscoe mittelst ihres Pendelapparates den Satz. Sie liessen direktes Sonnenlicht gleichzeitig durch mehrere runde Löcher von genau gemessenem Durchmesser fallen und fingen die entstehenden Sonnenbilder in einer Entfernung auf, dass der Sehwinkel der Öffnungen kleiner war, als der der Sonne. Die Intensität dieser Bilder ist proportional dem Flächeninhalt der Löcher; nennt man sie J_1 J_2 . . . und t_1 t_2 t_3 . . . die Zeiten, während welcher die Belichtung erfolgte, so messen die Produkte J_1 t_1, J_2 t_2 . . . die aktinische Wirkung, welche ich den photochemischen Effekt nennen will. Andererseits wurde im Pendelapparat auf einem Streifen desselben Papiers eine Schwärzung von abnehmender Stärke erzeugt; für jeden Punkt war die Belichtungsdauer T genau bekannt. Da die Intensität konstant war, so ist der photochemische Effekt der Belichtungszeit proportional. Nun wurden im Vergleichsapparat diejenigen Stellen bestimmt, deren Schwärze der durch die Sonnenbilder erzeugten gleich war; die zugehörigen Zeiten T_1 T_2 . . . mussten sich verhalten wie die photochemischen Effekte J_1 t_1, J_2 t_2 . . . der Sonnenbilder, oder es war

$$T = t\,J \times \text{konstant}.$$

Die folgende Tabelle zeigt, wie weit diese Gleichung mit der Erfahrung stimmt

J	t	T beob.	T ber.
1·00	20s	2·55	2·47
1·69	20	4·06	4·17
2·78	20	7·01	6·86
4·00	20	9·92	9·87
5·44	20	13·46	13·43
7·47	20	18·26	18·44
1·00	150	4·53	4·75
1·71	150	8·71	8·15
36·81	10	11·62	11·66
45·04	10	14·08	14·28

Die Konstante in der obigen Gleichung beträgt 0·12339. Da die Intensität zwischen 1 und 45 sich ändert, ohne dass wesentliche Ab-

[1]) Pogg. 117, 536. 1862.

weichungen auftreten, so ist innerhalb weiter Grenzen bewiesen, dass der photochemische Effekt gleich dem Produkt aus Zeit und Intensität ist.

Ferner wurden Streifen des gleichen Papiers n_1 n_2 n_3 . . . mal im Pendelapparat insoliert und dann wurden an je zweien die Punkte gleicher Schwärzung aufgesucht. Sind t_1 t_2 . . . die einer einmaligen Schwingung entsprechenden Zeiten, so müssen für die Punkte gleicher Schwärzung $n_1\ t_1 = n_2\ t_2 = n_3\ t_3$ . . . sein. Es wurde beobachtet

n	t	n t	Fehler
4	1·028	4·112	— 0·029
4	1·036	4·144	+ 0·003
4	1·036	4·144	+ 0·003
8	0·513	4·104	— 0·037
8	0·501	4·008	— 0·133
12	0·354	4·248	+ 0·107
12	0·352	4·224	+ 0·083
		4·141	

Eine grosse Zahl weiterer Messungen gab ähnliche Resultate.

Endlich geben die Autoren an, dass sie gleiche Schwärzungen beobachteten, als sie eine schwarze Scheibe mit einem Sektorenausschnitt gleich lange, aber mit sehr verschiedener Geschwindigkeit (30 bis 316 mal in der Minute) über lichtempfindlichem Papier rotieren liessen.

3. **Das Entfernungsgesetz.** Wenn strahlende Energie von einem Punkte aus sich ungehindert nach allen Seiten ausbreitet, so wird die Grenzfläche desselben von einer Kugel gebildet, deren Radius proportional der Geschwindigkeit der Wellenbewegung sowie der seit dem ersten Impulse vergangenen Zeit ist. Nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie ist, vorausgesetzt, dass inzwischen kein Energieverbrauch stattgefunden hat, der Gesamtwert der über die Kugelfläche verteilten Strahlungsenergie unverändert gleich gross; der auf der Flächeneinheit enthaltene Anteil aber umgekehrt proportional der gesamten Kugelfläche, also umgekehrt proportional dem Quadrate des Abstandes zwischen dem strahlenden Punkte und der auffangenden Fläche. Für die Intensität des sichtbaren Lichtes reicht die Erkenntnis dieses Gesetzes in das Altertum zurück, für die thermischen Wirkungen der strahlenden Energie hat Melloni den Beweis geliefert. Bunsen und Roscoe[1]) zeigten, dass ein gleiches Gesetz auch für die chemischen Wirkungen Geltung hat.

Das Knallgasphotometer (S. 403) wurde in den Entfernungen r (in Centimetern) von einer konstant brennenden Flamme aufgestellt und

[1]) Pogg. 100, 81. 1857.

gab die Skalenablesungen w; unter w (ber.) stehen die nach dem Gesetz des umgekehrten Quadrats der Entfernung berechneten Werte

r	w	w (ber.)	Diff.
39·00	3·98	4·11	— 0·13
33·10	5·56	5·70	— 0·04
24·95	10·33	10·05	+ 0·28
39·00	4·43	4·32	+ 0·21
33·15	6·07	6·00	+ 0·07
21·50	14·07	14·24	— 0·17

Die Abweichungen sind unregelmässig verteilt und rühren von Beobachtungsfehlern her.

Dasselbe Gesetz ist, wenn auch nur annähernd, für die Kohlensäurezerlegung durch grüne Pflanzen von Wolkow[1]) und van Tieghem[2]) gültig befunden worden.

4. **Das Reflexionsgesetz.** Für die Intensität J_r des reflektierten Lichtes giebt Fresnel folgenden Ausdruck, in welchem i den Einfalls-, r den Brechungswinkel bedeutet und J_0 die ursprüngliche Intensität ist:

$$J_r = \frac{1}{2} J_0 \left(\frac{\sin^2 (i - r)}{\sin^2 (i + r)} + \frac{\text{tang}^2\ (i - r)}{\text{tang}^2\ (i + r)} \right)$$

Setzt man voraus, dass kein Lichtverlust durch Absorption stattfindet, so ist das durchgehende Licht $J_d = J_0 - J_r$. Für mehrmalige Reflexion sind die Formeln wiederholt anzuwenden.

Die Gültigkeit der Fresnelschen Formel wurde von Hankel[3]) für die aktinischen Strahlen erwiesen, indem er ein paralleles Lichtbündel zunächst durch eine Spiegelglasplatte von den in Glas absorbierbaren Strahlen befreite und dann durch eine zweite Platte unter verschiedenen Winkeln treten liess. Das durchgegangene Licht wirkte auf lichtempfindliches Papier, und auf die Intensität wurde aus der Zeit erschlossen, welche zur Erzielung einer bestimmten Färbung erforderlich war.

Es ergab sich folgende Tabelle

	Durchgelassene Strahlen	
Einfallswinkel i	berechnet	beobachtet
0°	81	81
50°	76·5	73·5
60°	70·7	71
70°	58·1	58
75°	46·9	46
80°	31·4	33

[1]) Jahrb. f. wiss. Bot. 5, 1. 1866.

[2]) C. r. 69, 482. 1869.

[3]) Abh. d. k. Sächs. Ges. der Wiss. 9, 35. 1862.

Der praktisch wichtigste Fall ist der der senkrechten Incidenz, wobei $i = r = o$ wird. Die Formel von Fresnel wird bei unmittelbarer Einführung dieser Werte unbestimmt; eliminiert man indessen mit Hilfe der Beziehung $\frac{\sin i}{\sin r} = n$ einen der Winkel durch den Brechungskoeffizienten n, so giebt die Formel für die Intensität des senkrecht reflektierten Lichtes J_ϱ

$$J_\varrho = J_0 \left(\frac{1 - n}{1 + n}\right)^2$$

Das Verhältnis $\frac{J_\varrho}{J_0} = \varrho$ nennt Bunsen den Reflexionskoeffizienten; derselbe lässt sich aus dem Brechungskoeffizienten durch die Beziehung $\varrho = \left(\frac{1 - n}{1 + n}\right)^2$ vorausberechnen. Nach einer einmaligen Reflexion ist das übrigbleibende Licht, welches in das zweite Mittel tritt, $J_0 - J_\varrho = J_0 (1 - \varrho)$. Geht es alsdann wieder senkrecht in das erste Mittel über, so bleibt derselbe Reflexionskoeffizient ϱ gültig, denn der neue Brechungskoeffizient für den zweiten Übergang ist $\frac{1}{n}$, und daher ist

$$\varrho' = \left(\frac{1 - \frac{1}{n}}{1 + \frac{1}{n}}\right)^2 = \left(\frac{1 - n}{1 + n}\right)^2 = \varrho$$

Berücksichtigt man nur das einmal reflectierte Licht, so geht durch eine planparallele Platte somit die Lichtmenge $J' = J_0 (1 - \varrho)^2$ und durch zwei $J'' = J_0 (1 - \varrho)^4$ hindurch. In Wirklichkeit ist die Lichtmenge etwas grösser, weil das Licht zwischen beiden Flächen wiederholte Reflexionen erleidet.

Bunsen und Roscoe[1]) haben diese Beziehungen mehrfach geprüft. Für planparallele Platten von Spiegelglas ergab sich

J	9·58	8·88	9·91	10·36	11·87	11·91
J′	8·62	7·99	8·97	9·25	10·85	10·66
ϱ	0·0514	0·0514	0·0487	0·0552	0·0439	0·0540

Der Mittelwert des Reflexionskoeffizienten ist 0·0509; er ist nach der Formel $\frac{J'}{J_0} = (1 - \varrho)^2$ berechnet. Da ferner $\varrho = \left(\frac{1 - n}{1 + n}\right)^2$, also $n = \frac{1 + \sqrt{\varrho}}{1 - \sqrt{\varrho}}$, so ergiebt sich für die in Betracht kommenden Strahlen $n = 1·583$. Der Brechungskoeffizient des Kronglases ist für die den

[1]) Pogg. 101, 241. 1857.

chemisch wirksamen Stoffen zunächst liegenden Strahlen zwischen 1·547 und 1·580 gefunden worden; es zeigt sich also eine genügende Übereinstimmung.

Für zwei parallele Platten ist die Intensität des durchgehenden Lichtes wegen der vier Reflexionen $J'' = J_0 (1 - \varrho)^4$ in erster Annäherung, woraus $J'' : J_0 = 0{\cdot}811$ folgt. Eine genauere Rechnung, in welcher auf die wiederholten Reflexionen Rücksicht genommen ist, giebt den Ausdruck für m Platten

$$J^{(m)} = J_0 \frac{1 - \varrho}{1 + (2m - 1)\varrho}$$

woraus für zwei Kronglasplatten $J'' : J = 0{\cdot}823$ folgt. Direkte Versuche mit zwei Spiegelglasplatten ergaben

J_0	16·80	17·47	17·42	18·40	11·38	18·57
J''	13·41	13·67	13·69	14·49	9·56	15·04
Verhältnis	0·798	0·783	0·784	0·788	0·840	0·810

Der Mittelwert ist 0·800. Dass der Wert etwas kleiner als berechnet ausfällt, erklärt sich wohl aus geringen Trübungen oder Politurfehlern.

Von ähnlichen Versuchen seien noch die Messungen über die Lichtschwächung durch eine Wasserschicht zwischen zwei Glasplatten erwähnt. Es ergiebt sich für die durchgehende Lichtmenge $J_w = J_0 (1 - \varrho)^2 (1 - \varrho')^2$, wo ϱ der Reflexionskoeffizient für Luft und Glas, ϱ' der für Glas und Wasser ist. Oben war $\varrho = 0{\cdot}0509$ berechnet worden; da der relative Brechungskoeffizient für Kronglas und Wasser 1·172 beträgt, so ist $\varrho' = 0{\cdot}00626$ und das Verhältnis $J_w : J_0 = 0{\cdot}889$. Durch unmittelbare Messung wurde gefunden

J_0	16·08	16·08	16·08	10·23
J_w	13·76	13·99	13·57	8·99
Verhältnis	0·855	0·869	0·844	0·879

Das Mittel ist 0·862; es ist ebenfalls etwas kleiner, als die Rechnung erfordert. Dass keine merkliche Absorption stattfand, war durch Anwendung verschieden dicker Wassersäulen bewiesen worden.

5. **Die Extinktion.** Wird in den Gang eines Strahlenbündels eine Platte gestellt, deren Stoff einen Teil des Lichtes am Durchgange verhindert, so gilt der photometrische Satz, dass die durchgehende Lichtmenge J proportional der auffallenden J_0, unabhängig von der Intensität selbst, ist. Bunsen und Roscoe[1]) bewiesen diesen Satz auch für

[1]) Pogg. 101, 235. 1857.

aktinische Strahlen, indem sie das von einer konstanten Flamme ausgehende Licht abwechselnd unmittelbar sowie nach dem Durchsetzen eines mit Chlor gefüllten, durch parallele Spiegelglaswände geschlossenen Cylinders auf das Aktinometer wirken liessen.

J_0	J	Verhältnis $J : J_0$
13·52	3·63	0·267
13·20	3·63	0·275
12·85	3·79	0·295
13·51	3·79	0·281
7·21	2·11	0·293
8·34	2·44	0·293
12·39	3·69	0·298
12·84	3·69	0·287
		0·286

Da bei diesen Versuchen neben der Absorption des Lichtes im Chlor noch vier Reflexionen an den einschliessenden Spiegelflächen stattgefunden haben, so gilt das Proportionalitätsgesetz nicht nur für Lichtverluste durch Absorption, sondern auch für solche durch Reflexion.

Der Lichtverlust beim Eindringen in ein absorbierendes Mittel nimmt mit der Weglänge zu. Nennt man diejenige Weglänge, nach deren Zurücklegung das Licht auf $\frac{1}{10}$ geschwächt ist, $\frac{1}{\alpha}$, so gilt für das Verhältnis des auffallenden Lichtes J_0 zum durchgehenden J die Beziehung

$$J = J_0 \cdot 10^{-h\alpha} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{1}{h} \log \left(\frac{J_0}{J}\right)$$

wo h eine beliebige Weglänge ist. Setzt man $h = 1$, so kommt $J_1 = J_0\, 10^{-\alpha}$ und $\alpha = \log \frac{J_0}{J_1}$. Bunsen und Roscoe nennen α den Extinktionskoeffizienten; er ist der Logarithmus des Verhältnisses der Lichtintensitäten bei einer Schichtendicke, die der Einheit gleich ist.

Die Formel ergiebt sich auf Grund des Satzes, dass die durchgehende Lichtmenge J proportional der eintretenden J_0 ist. Für eine unbegrenzt dünne Schicht dh haben wir dann $\frac{dJ}{dh} = -aJ$, wo a eine Konstante bedeutet. Daraus folgt durch Integration und mit Rücksicht darauf, dass für $h = o$ die Intensität $J = J_0$ ist, $l\frac{J}{J_0} = -ah$ oder $J = J_0 \cdot e^{-ah}$; l bedeutet den natürlichen Logarithmus und e die Basis desselben. Beim Übergang auf dekadische Logarithmen hat man nur die

Konstante a mit log e zu multiplizieren, und setzt man. a log e $= \alpha$, so folgt die obige Formel.

Um sich zu überzeugen, dass die Extinktion proportional der Dichtigkeit der absorbierenden Substanz sei, färbten Bunsen und Roscoe[1]) Wasser mit verschiedenen Mengen roter Tinte, die mit e bezeichnet werden sollen. Die Dicke der durchstrahlten Schicht heisse h und die von der Längeneinheit verschluckte[2]) Lichtmenge l. Es wurde gefunden

J_0	7·41	8·13	8·22
J	4·28	4·73	4·87
J_0	0·578	0·582	0·592
h	1·18	2·74	8·38
e	1·000	0·4306	0·1408
l	0·4895	0·2123	0·0707
$\frac{e}{l}$	2·04	2·03	2·00

Die Reihe für l ergiebt sich durch Division des Verhältnisses $\frac{J}{J_0}$ mit der Dicke h; wie man aus der letzten Reihe sieht, ist die von der Längeneinheit absorbierte Menge proportional der Dichtigkeit des absorbierenden Stoffes, indem das Verhältnis beider sich nahezu konstant erweist.

Ferner haben die beiden Autoren die Extinktion im Chlorgase untersucht. Aus den folgenden Elementen, wo h die Dicke der Schicht in Centimetern, P den Barometerstand und t die Temperatur bedeutet

J_0	13·51	10·86	11·12	11·40
J	3·79	3·25	3·23	6·39
h	8·38	8·38	8·38	2·74
P	74·37	75·28	75·28	75·28
t	16°0	14°3	14°3	14°3

lässt sich der Extinktionskoeffizient wie folgt berechnen. Es ist

$$J = 0{\cdot}811\, J_0 \cdot 10^{-\alpha h}$$

woraus $$\alpha = \frac{1}{h} \cdot \log\left(0{\cdot}811 \frac{J_0}{J}\right) = \frac{1}{h} \log \left\{0{\cdot}811 + \log J_0 - \log J.\right\}$$

Der Faktor 0·811 bezieht sich auf den Lichtverlust durch Reflexion an den Glasplatten der Chlorcylinder. Die Grösse h kann nicht unmittelbar eingeführt, sondern muss auf 76 cm Druck und 0° Temperatur durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{P}{76(1+\alpha t)}$ reduziert werden. Als-

[1]) Pogg. 101, 248. 1857.

[2]) Im Original steht fälschlich „durchgelassen".

dann ergiebt sich für $\frac{1}{\alpha}$, die Chlorschicht, durch welche das Licht auf $\frac{1}{10}$ reduziert wird, 16·8, 18·2, 17·7, 16·0, im Mittel 17·17 cm; der Extinktionskoeffizient wird $\alpha = 0{\cdot}0582$.

Dasselbe Ergebnis lässt sich erhalten, wenn man die Schicht nicht durch Verlängerung und Verkürzung, sondern durch Zumischung eines chemische Strahlen nicht absorbierenden oder diachemanen Gases verändert. Indem aus einem mit Chlor gefüllten Cylinder von bekanntem Rauminhalt folgeweise einzelne Anteile Chlor durch Luft verdrängt und zum Behufe der Messung in Jodkaliumlösung aufgefangen und titriert wurden, ergaben sich die reduzierten Dicken der Chlorschicht h, die in der nachstehenden Tabelle verzeichnet sind

J^0	8·45	10·93	11·13	11·10	11·39	10·65
J	2·53	3·35	4·39	4·15	5·16	5·51
h	7·76	7·76	5·61	4·36	4·36	3·22
$\frac{1}{\alpha}$	17·9	18·4	17·9	16·7	17·2	16·5

Das Mittel von $\frac{1}{\alpha}$ ist 17·43 cm, woraus sich $\alpha = 0{\cdot}0574$ ziemlich übereinstimmend mit dem oben gefundenen Werte 0·0582 ergiebt; als Mittel nehmen die Autoren 0·0577 an; oder eine Chlorschicht, welche bei 76 cm Druck und 0° eine Dicke von 17·33 cm hat, reduziert die Intensität der auffallenden chemischen Strahlen auf ein Zehntel ihres Wertes.

Die vorstehenden Entwicklungen gelten streng nur für homogenes Licht. Das gemischte Licht einer Leuchtgasflamme, mit welchem die mitgeteilten Untersuchungen ausgeführt wurden, enthält eine ganze Reihe von verschiedenen Wellenlängen, welche alle chemische Wirkung ausüben. Die Gleichung geht dadurch über in

$$\Sigma J = J'_0\, 10^{-\alpha' h} + J''_0\, 10^{-\alpha'' h} + J'''_0\, 10^{-\alpha''' h} + \ldots = \Sigma (J_0\, 10^{-\alpha h})$$

wo J_0 und α von der Wellenlänge abhängt. Die Untersuchungen sind aber so geführt, als hätte die Gleichung die Form

$$\Sigma J = \Sigma (J_0) \times 10^{-(\alpha) h}$$

wo (α) den Mittelwert sämtlicher Extinktionskoeffizienten darstellt. Offenbar sind beide Gleichungen keineswegs gleichbedeutend; Bunsen und Roscoe führen einen Teil der vorhandenen Unterschiede darauf zurück.

Dass in der That sehr grosse Verschiedenheiten der Extinction je nach der Natur des Lichtes stattfinden, zeigen folgende Zahlenreihen, von denen die eine für das Licht gilt, welches am Vormittage zwischen 8 und 12 Uhr vom Zenith eines wolkenlosen Himmels aufgefangen wurde, während die zweite mit demselben Licht am Nachmittage zwischen 3 und $3^1/_2$ Uhr ausgeführt ist.

Vormittags

J_0	15·23	12·12	10·84	9·63	10·61
J	2·96	2·62	2·54	2·51	2·20
h	3·24	2·70	2·70	2·70	2·70
$\frac{1}{\alpha}$	4·74	4·28	4·55	4·97	4·25

Bei allen Versuchen betrug der Barometerstand 75·67 und die Temperatur 26°3. Der Mittelwert ist $\frac{1}{\alpha} = 4·56$ und der Extinktionskoeffizient wird 0·229, viermal so gross, wie der für Gaslicht.

Nachmittags

$$J_0 = 4·81 \text{ und } 6·86;\ J = 1·01 \text{ und } 1·60,\ h = 1·18,\ P = 75·97,$$

$$t = 17°5,\ \frac{1}{\alpha} = 1·89 \text{ und } 2·05,\ \text{Mittel } 1·97,\ \alpha = 0·5076.$$

Der Extinktionskoeffizient für Nachmittagslicht ist mehr als doppelt so gross, wie der für Morgenlicht.

„Man sieht daher, dass die chemischen Strahlen, welche zu verschiedenen Jahreszeiten und Tagesstunden aus der Atmosphäre reflektiert werden, nicht bloss quantitative, sondern zugleich auch qualitative Verschiedenheiten zeigen, die den Farbenunterschieden der sichtbaren Strahlen entsprechen. Wir würden daher, wenn die Natur unserem Auge die Fähigkeit verliehen hätte, die Wellenlängen der sogenannten unsichtbaren Strahlen wie bei den sichtbaren durch Farbeneindrücke zu unterscheiden, die Morgenröte während der Dauer des Tages durch allmähliche Farbenübergänge in die Abendröte sich verlieren sehen."

6. **Die chemische Extinktion.** Die Erzeugung des Zustandes im Chlorknallgase, durch welchen es in Chlorwasserstoff übergehen kann, erfordert unzweifelhaft eine gewisse Arbeit, welche das Licht leisten muss. Über ihre Grösse ist aber von vornherein nichts bekannt, und es ist eine Frage von Bedeutung, ob sie gegenüber der optischen Extinktion, deren Wirkung als Erwärmung des Gases auftritt, einen messbaren Wert besitzt. Um diese chemische Extinktion zu messen, konstruierten Bunsen und Roscoe[1]) den nachstehend wiedergegebenen Apparat

[1]) Pogg. 101, 254. 1857.

Fig. 21. Statt des sonst verwendeten Belichtungsgefässes von möglichst geringer Tiefe wurde ein langes, cylinderförmiges angeordnet. Bei i tritt das Licht ein und durchdringt das Chlorknallgas bis zu dem halbkreisförmigen Schirm d von schwarzem Glase, welcher an einem Stiel d s befestigt ist und durch eine Art Stopfbüchse bei s in beliebiger Entfernung festgestellt werden kann. Das cylindrische Rohr ist zur Hälfte mit Wasser gefüllt; durch h gelangt das Chlorknallgas hinein und bei e tritt es durch den Schliff in das Skalenrohr k, das am Ende das Wassergefäss (vgl. Fig. 20) trägt, welches die Skalenablesung ermöglicht. Während der Füllung wird das Ende e höher gestellt, so dass sich das Wasser bei i sammelt, nach derselben muss der Cylinder sorgfältig in eine genau wagerechte Lage gebracht werden.

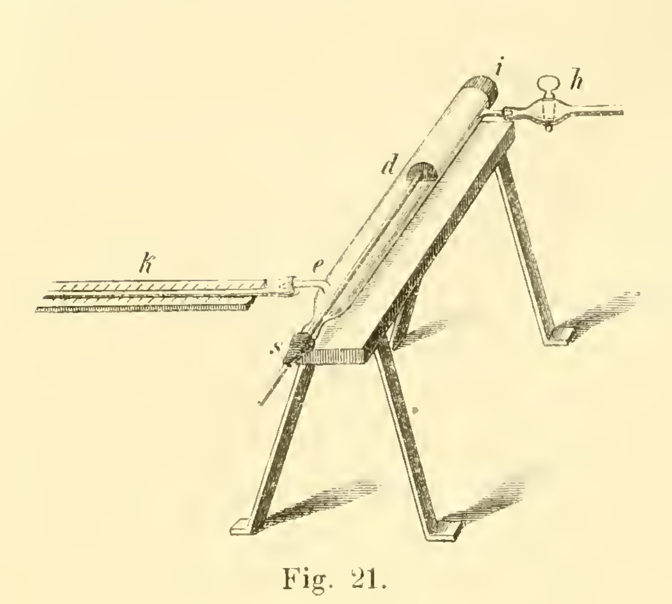


Fig. 21.

Macht man nun mit der gleichen Lichtquelle zwei Versuche, bei welchen die Tiefe i d der durchstrahlten Schicht die Werte h_1 und h_2 hat, so stehen die entsprechenden Bewegungen des Index auf der Skala W_1 und W_2 in der folgenden Beziehung. Sei α wie früher der optische und α' der chemische Extinktionskoeffizient, so gilt für die Intensität J nach Durcheilung der Strecke h die der früheren entsprechende Gleichung

$$J = J_0\, 10^{-(\alpha + \alpha')\, h}$$

Der Lichtverlust auf dieser Strecke ist $J_0 - J$ oder $J_0\,(1 - 10^{-(\alpha + \alpha')\, h})$ und von demselben ist ein proportionaler Anteil der chemischen Wirkung W zuzuschreiben; ist M der entsprechende Faktor, so gilt

$$W_1 = M\, J_0\,(1 - 10^{-(\alpha + \alpha')\, h_1})$$

$$W_2 = M\, J_0\,(1 - 10^{-(\alpha + \alpha')\, h_2})$$

und durch Division

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1 - \dfrac{1}{\text{num. log. } (\alpha + \alpha')\, h_1}}{1 - \dfrac{1}{\text{num. log. } (\alpha + \alpha')\, h_2}}$$

woraus man $(\alpha + \alpha')$ durch Näherungsrechnung finden kann.

Nun wurde beobachtet

W_1	W_2	h_1	h_2	$\frac{1}{\alpha + \alpha'}$
20·97	4·46	19·45	2·15	25·6
19·38	11·17	19·38	6·55	21·6
16·26	10·26	11·46	6·09	31·5
12·34	6·73	15·30	5·86	26·6

Das Mittel ist 26·2 cm; in dieser Tiefe ist das Licht auf $\frac{1}{10}$ seiner anfänglichen Intensität geschwächt. Die Zahl gilt für Chlorknallgas von 0° und 76 cm Druck, welches die Hälfte seines Volums Wasserstoff enthält. Nach der oben bestimmten Extinktion des reinen Chlors, welche 17·3 cm. ergeben hatte, würde die Strecke $2 \times 17 \cdot 3 = 34 \cdot 6$ cm, also viel mehr betragen. Der optische Extinktionskoeffizient α des Chlorknallgases ist $\frac{1}{2}\ 0 \cdot 0577 = 0 \cdot 0289$; aus der oben gefundenen Zahl 26·2 ergiebt sich die Summe des optischen und chemischen Koeffizienten $\alpha + \alpha' = 0 \cdot 0427$. Es folgt daher für den chemischen Extinktionskoeffizienten der Wert 0·0137.

Von den Strahlen einer Leuchtgasflamme, welche im Chlorknallgase absorbiert werden, dienen etwa zwei Drittel zur Erwärmung des Gases und ein Drittel zur Leistung der Arbeit, durch welche die beiden Gase in den Stand gesetzt werden, sich chemisch zu verbinden.

Ebenso, wie der optische Extinktionskoeffizient des Chlors von der Natur des Lichtes in hohem Masse abhängig ist, ist es auch das Verhältnis des optischen zum chemischen Koeffizienten. Das vom Zenith eines wolkenlosen Himmels am Vormittage reflektierte Licht gab den optischen Koeffizienten 0.229 für reines Chlor; also 0·114 für Chlorknallgas, während die Summe beider Koeffizienten in vier den oben beschriebenen analogen Versuchen 0·136 gefunden wurde. Der chemische Koeffizient ist daher 0·022; nur ein Sechstel des absorbierten Lichtes leistet chemische Arbeit.

Es ist zu beachten, dass auch die vorstehenden Entwicklungen nur für homogenes Licht genaue Geltung haben. Das Vorhandensein verschiedener Strahlen mit verschiedenen Koeffizienten macht die Bedeutung der mitgeteilten Messungen in quantitativer Beziehung einigermassen problematisch.

7. **Beziehungen zwischen optischer und chemischer Extinktion.** Der Satz, dass die Lichtstrahlen absorbiert werden, welche chemische Wirkungen hervorbringen, und dass umgekehrt nur solche Strahlen

chemisch wirken können, welche absorbiert werden, ist zuerst von Draper[1]) ausdrücklich ausgesprochen worden. Draper suchte seinen Satz zu beweisen, indem er angab, dass das von einer jodierten Daguerrotypplatte reflektierte Licht bei der photographischen Aufnahme derselben sich unwirksam zeige, ein Versuch, dessen Gelingen von Ascherson[2]) in Abrede gestellt wurde. Am citronensauren Eisenoxyd wies er[3]) indessen zweifellos nach, dass das Licht, welches eine Schicht der Salzlösung (unter chemischer Wirkung) durchsetzt hatte, keine Zersetzung mehr hervorbringen konnte.

Nach den oben mitgeteilten Versuchen und Rechnungen von Bunsen und Roscoe lässt sich der Satz so kurzweg nicht aussprechen, dass Licht, welches chemisch gewirkt hat, keiner weiteren Wirkung gleicher Art mehr fähig sei. Es ist das wesentlich eine Funktion der Schichtdicke und des Extinktionskoeffizienten. Ist einer dieser Faktoren klein, so kann nach erfolgter Wirkung noch ein sehr erheblicher Theil des wirksamen Strahles heraustreten und von neuem chemische Vorgänge derselben Art, wenn auch mit verminderter Intensität hervorrufen.

Eine prinzipielle Notwendigkeit, dass das ganze Gebiet der optischen Absorption auch das der chemischen Wirkung sei, liegt nicht vor. Denn es giebt zahllose Stoffe, welche energische optische Absorption einzelner Strahlen ohne irgend merkbare chemische Wirkung zeigen, wie z. B. die farbigen Gläser. Bei ihnen wird die ganze aufgefangene Energie in Wärme übergeführt, und nur in einzelnen Fällen wird ein kleiner Teil als Fluorescenz- oder Phosphorescenzlicht zerstreut. Indessen sucht Schultz-Sellack[4]) wahrscheinlich zu machen, dass bei lichtempfindlichen Stoffen beide Gebiete doch zusammenfallen, wenn auch das Verhältnis der optischen zur chemischen Extinktion innerhalb des gemeinsamen Gebietes sehr veränderlich ist. Er stellte dünne durchsichtige Platten von Chlor-, Brom- und Jodsilber her, und bestimmte mittelst eines Spektralapparats Umfang und Stärke der optischen Lichtschwächung. Andererseits photographierte er das Spektrum mit nassen Chlor-, Brom- und Jodsilberkollodiumplatten und fand in allen Fällen überall dort chemische Wirkung, wo optische Absorption auftrat. Die Intensität beider Erscheinungen hing indessen von den Wellenlängen in sehr verschiedener Weise ab.

Besonders bemerkenswert ist im Zusammenhange mit der photographisch längst bekannten Steigerung der Lichtempfindlichkeit des

---

[1]) Phil. Mag. (3) 19, 195. 1841.
[2]) Pogg. 45, 467. 1842.
[3]) Phil. Mag. (3) 26, 170. 1845.
[4]) Pogg. 143, 160. 1871

Bromsilbers für grüne Strahlen durch Zusatz von Jodsilber die Thatsache, dass ein Gemenge beider Verbindungen in Form einer durch Schmelzen erhaltenen dünnen Platte viel dunkler rotgelb gefärbt ist, als die Bestandteile. Dasselbe absorbiert schon in sehr dünner Schicht das Spektrallicht bis zwischen F und E vollständig, während Jodsilber und Bromsilber nur bis G gehen. Auch lässt sich in der photographischen Aufnahme auf Jodbromsilberkollodium F und E deutlich erkennen.

Der chemisch verbrauchte Anteil des absorbierten Lichtes ist auch bei den Silbersalzen meist klein. Jodsilber ist in hohem Grade empfindlich gegen Strahlen die bei G nach F hin liegen, während die Absorption dort gering ist. Selbst wenn dort ein relativ grosser Teil des absorbierten Lichtes chemisch verbraucht wird, ist daher der Bruchteil in den anderen Gebieten mit stärkerer optischer Absorption und kleiner chemischer Wirkung nur ein geringer.

Eine theoretisch wie technisch wichtige Entdeckung ist die von H. W. Vogel[1]) gemachte, dass nicht nur die der lichtempfindlichen Substanz eigene Absorption, sondern auch die beigemengter Stoffe eine photochemische Wirkung bedingen kann. Wenn lichtempfindliche Platten mit Silbersalzen (am geeignetsten sind trockene Bromsilbergelatineplatten) mit gewissen organischen Farbstoffen gefärbt worden, so erlangen sie die Fähigkeit, durch gelbe und rote Strahlen photographisch erregt zu werden, während sie im unveränderten Zustande gegen dieselben unempfindlich sind. Die Änderung ist nicht nur von der Farbe des „optischen Sensibilators" abhängig, sondern noch von anderen, nicht völlig erkannten Umständen. Insbesondere wird angegeben, dass hauptsächlich solche Farbstoffe wirksam sind, welche scharfe Absorptionsstreifen im Spektrum erzeugen. Doch ist diese Regel sicher keine allgemeine, denn viele Farbstoffe mit Absorptionsstreifen zeigen überhaupt keine Wirkung.

Die optischen Sensibilatoren haben sich bisher nur an Silberverbindungen wirksam gezeigt. Bei zahlreichen anderen lichtempfindlichen Stoffen, wie oxalsaures Eisenoxyd, Kaliumchromat, Urannitrat u. s. w. hat Carey Lea[2]) keinen Einfluss eines farbigen Zusatzes auffinden können, doch sind seine Versuche nicht einwurfsfrei.

Die Erklärung der von Vogel entdeckten Erscheinung hat den fundamentalen Satz, dass ohne Absorption keine chemische Wirkung erfolgen kann, zur Grundlage. Wie aber das vom Farbstoff absorbierte

---

[1]) Pogg. 153, 218. 1874.

[2]) J. B. 1874, 170.

Licht zur Wirkung auf das Silbersalz gelangt, entzieht sich einstweilen der Beurteilung.

8. **Die photochemische Induktion.** Becquerel hat, wie früher (S. 401) mitgeteilt wurde, zuerst bemerkt, dass lichtempfindliche Platten sich im Spektrum verschieden verhielten, je nachdem sie unmittelbar demselben ausgesetzt wurden, oder vorher eine geringe Lichtwirkung erfahren hatten. Er schloss daraus, dass die Einleitung und die Fortführung des photochemischen Vorganges zwei wesentlich verschiedene Funktionen seien. Mit der Fähigkeit zur ersteren fand er Silbersalzen gegenüber nur die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen ausgestattet, während die Fähigkeit, einen angefangenen Lichteindruck fortzusetzen in hervorragendem Masse auch den roten Strahlen eigen war. Und zwar machten sich diese Unterschiede nicht nur in Bezug auf photographische Lichtwirkung geltend, sondern auch die Platten seines elektrischen Aktinometers gaben Becquerel im unbelichteten Zustande keine Ströme im roten Licht, während sie nach der Belichtung dort ein zweites Maximum der Wirkung aufwiesen. Er unterschied daher zwischen den anfangenden blauen und den fortsetzenden roten Strahlen.

Im Zusammenhange mit diesen Thatsachen steht die von Thomsen und Roscoe[1]) sehr sorgfältig untersuchte Erscheinung der photochemischen Induktion.[2]) Wenn aktinische Strahlen auf frisch bereitetes Chlorknallgas fallen, so bringen sie in den ersten Augenblicken keine Salzsäurebildung hervor. Dieselbe beginnt langsam und steigert sich dann geraume Zeit, bis sie ein konstantes Maximum erreicht. Die nachstehende Tabelle zeigt diese Erscheinung; die Zahlen bedeuten die Bewegungen des Wasserfadens im Skalenrohr des Aktinometers.

Zeit in Minuten	Aktinometer im Lampenlicht			
1	0·0	0·0	6·25	4·13
2	1·58	0·0	4·71	10·42
3	0·50	0·0	6·26	10·42
4	0·00	0·0	5·20	13·53
5	0·50	0·0	5·21	11·07
6	2·09	1·04	10·43	10·83
7	14·59	3·13	11·46	15·63
8	29·18	18·78	10·42	14·37
9	31·11*	29·19	13·33	20·24
10	30·36	32·68*	16·20	25·30

[1]) Pogg. 100, 481. 1851.

[2]) Draper hat die Thatsache schon früher (Phil. Mag. (3) 26, 473. 1845) beobachtet, aber nicht genauer untersucht.

Zeit in Minuten	Aktinometer im Lampenlicht			
11	32·38	33·40	20·24	26·44
12			25·30	45·74
13			32·98	53·00
14			38·0	53·00
15			47·0*	55·06*
16			47·0	55·00
17			46·0	55·00
18			47·0	

Die Stellen, an welchen die konstante Maximalwirkung erreicht wurde, sind mit einem Sternchen bezeichnet; sie entsprechen einer Zeit von 9 bis 15 Minuten.

Die Zeit, welche zur Hervorbringung der ersten Wirkungen erforderlich ist, nimmt ab, wenn die Lichtstärke wächst, und zwar schneller, als diese zunimmt. Auch tritt das Maximum bei wachsender Lichtstärke früher ein, aber langsamer, als einer umgekehrten Proportionalität entspräche. Der Eintritt der Wirkung ist ein langsamer, darauf beschleunigt sie sich um sich endlich wieder langsamer dem Maximum zu nähern. Die Zahlenbelege dazu sind in der Abhandlung nachzusehen.

Wenn das Chlorknallgas so lange bestrahlt ist, bis es das Maximum der Wirkung giebt, und alsdann ins Dunkele gebracht wird, so verschwindet allmählich die Fähigkeit, sich unmittelbar unter dem Einflusse des Lichtes zu verbinden; nach einer halben Stunde verhält sich das Gas wieder wie unbelichtetes. Lässt man die neue Belichtung früher eintreten, so stellt sich der Zustand der maximalen Empfindlichkeit in um so kürzerer Frist her, je kürzere Zeit das Gas in der Dunkelheit verweilt hat. Dies geschieht in derselben Weise, wie beim unbelichteten Gase, indem sich die Wirkung dem Endwerte erst langsam, dann schneller, und dann wieder langsamer nähert. Die Zeit, welche zum völligen Verschwinden des veränderten Zustandes erforderlich ist, beträgt viel mehr, als die zur Erzeugung desselben erforderliche Zeit.

Bunsen und Roscoe nennen den Vorgang, durch welchen Chlorknallgas in den Zustand geführt wird, dass es proportional der Lichtstärke sich in Salzsäure verwandelt, die photochemische Induktion. Man kann sagen, dass in dem Chlorknallgase ein Widerstand vorhanden ist, der überwunden werden muss, bevor der regelmässige Verbindungsvorgang erfolgen kann. Die naheliegende Vermutung, dass das Licht eines der Gase, oder beide, in einen allotropen Zustand überführe, in welchem sie verbindungsfähiger sind, als im gewöhnlichen, lässt sich

prüfen, indem man die beiden Gase getrennt belichtet, bevor man sie in das Aktinometer führt. Bunsen und Roscoe stellten den Versuch wiederholt an, wobei reflektiertes Himmelslicht sowie auch direktes Sonnenlicht die Gase traf. Das vorbelichtete Gas erwies sich indessen in keiner Weise verschieden von dem im Dunkeln gebliebenen und zeigte den gewöhnlichen Induktionsverlauf in ausgeprägtester Weise.

Somit ist der Vorgang der Induktion keiner, der sich auf die getrennten Gase bezieht, sondern er tritt nur ein, wenn die Molekeln der beiden Stoffe die Möglichkeit der Wechselwirkung haben. Der Kreis der Hypothesen, welche man über das Wesen der photochemischen Induktion aufstellen könnte, wird dadurch sehr eingeschränkt.

Die Erscheinung selbst scheint sehr allgemeinen Charakter zu haben. Den praktischen Photographen ist es längst bekannt, dass man auf einer zu kurz belichteten „unterexponierten“ Platte ein gutes Bild erhalten kann, wenn man sie hernach schwach mit gleichförmigem Licht belichtet. Auf einer solchen Platte ist durch die Lichtwirkung in der Camera an den dunkleren Stellen die Wirkung noch nicht über das erste Induktionsstadium hinausgelangt und an diesen Stellen kann daher keine Zeichnung entstehen. Wirkt jetzt gleichförmiges Licht auf die Platte, so werden sich nach Massgabe der Vorbelichtung die verschiedenen Stellen dem Maximum nähern, während die gänzlich unbelichteten Schwärzen zunächst noch keine Wirkung zeigen; in diesem Stadium erhält man ein schleierfreies, ausgearbeitetes Bild.[1]) Bei längerer Nachbelichtung findet auf der ganzen Platte eine sichtbare Lichtwirkung statt, und es entsteht ein Schleier.

Auf ähnliche Weise erklären sich, wenigstens zum Teil, auch die von Becquerel beobachteten Erscheinungen (S. 430), doch muss wohl die Annahme hinzugefügt werden, dass das durch Licht veränderte Halogensilber andere Absorptionsverhältnisse zeigt, als das nicht veränderte (Vogel).

9. **Kontaktwirkungen.** Wird dem Chlorknallgase eine geringere Menge eines fremden Gases beigemengt, so zeigen sich charakteristische Änderungen in der Empfindlichkeit des Aktinometers. Bunsen und Roscoe[2]) haben derartige Gemenge erzeugt, indem sie von dem Hauptstrom, durch welchen die Elektrolyse der Salzsäure behufs Beschaffung des Chlorknallgases bewerkstelligt wurde, einen Nebenstrom mit star-

---

[1]) Diese Erklärung ist bereits von Bunsen und Roscoe (l. c. 515) und nicht, wie Eder (Handb. I, 71) angiebt, von Schultz-Sellak und Vogel gegeben worden.

[2]) l. c. 495.

kem Widerstande abzweigten, durch welchen verdünnte Schwefelsäure elektrolysiert wurde. Sie konnten dadurch dem Chlorknallgase eine genau proportionale, durch das Verhältnis der Stromstärken leicht zu regelnde Menge Wasserstoff oder Sauerstoff hinzufügen.

Die Wirkung eines solchen Zusatzes ist höchst auffällig. Ein Gehalt von $\frac{3}{1000}$ Wasserstoff drückt die von der gleichen Lichtmenge ausgeübte Wirkung von 43·8 auf 16·4, also im Verhältnis von 100:37·8 herab. Noch stärker wirkt Sauerstoff; ein Zusatz von $\frac{5}{1000}$ ergab eine Schwächung von 100 auf 9·7, und $\frac{13}{1000}$ gar eine auf 2·7. Dagegen wirkt Chlor viel schwächer; Beimischungen von 0·010 des Volums schwächten im Verhältnis von 100 zu 60, ein Überschuss von 0·075 und 0·180 ergab Intensitäten von 50·3 und 41·2. Chlorwasserstoff endlich ist indifferent, wenigstens in Mengen von 0·13 Prozent.

Nicht induziertes Chlorknallgas wirkt auf das im Maximum der Wirkung befindliche ebenfalls wie eine solche „Kontaktsubstanz“, indem ein Zusatz von einem halben Prozent desselben alsbald den Skalengang auf die Hälfte herabdrückte. Natürlich fand alsbald der gewöhnliche Induktionsvorgang statt, und nach einigen Minuten war der frühere konstante Wert wieder erreicht.

Hiernach erklärt sich die eigentümliche Thatsache, dass die erste Lichtwirkung in einem tieferen Bestrahlungsgefässe viel langsamer erfolgt,[1]) als in einem flachen, während man doch annehmen sollte, dass in einem tieferen Gefässe das Licht die ersten Schichten zunächst ebenso verändert, wie im flachen, und dann weiter noch auf die weiteren Schichten einwirkt, so dass mindestens in beiden Gefässen die Salzsäurebildung gleich gross sein müsste. Doch da noch nicht induziertes Gas im grösseren Gefäss beständig sich durch Diffusion dem induzierten beimischt, wirkt es als Kontaktsubstanz, es hebt den Induktionszustand immer wieder teilweise auf, und so erklärt sich die Verzögerung.

Eine Theorie dieser Kontaktwirkungen stösst auf grosse Schwierigkeiten, da über den Mechanismus der Vorgänge im Chlorknallgase selbst nichts bekannt ist. Beachtenswert ist, dass die Kontakterscheinungen mit denen der Induktion in naher Beziehung zu stehen scheinen. Das unreine Chlorknallgas induziert sich im Lichte viel schneller, als reines, und selbst wenn die Beimischungen so gering geworden sind, dass sie

[1]) l. c. 489.

keinen Einfluss mehr auf die Empfindlichkeit äussern, machen sie sich insofern geltend, als solches Chlorknallgas im Dunkeln nach einiger Zeit in einen Zustand gelangt, als wenn es teilweise induziert wäre. Während frisches Gas sein Maximum erst nach 12 Minuten langer Lichtwirkung erreichte, gelangte es nach halbstündigem Verweilen im Dunkeln schon binnen 6 Minuten so weit. Mit zunehmender Reinheit des Gases nimmt dieser Unterschied ab, bis endlich der Induktionsverlauf derselbe wird, ob das Gas frisch oder alt ist.

Viertes Kapitel. Spezielle Photochemie.

1. **Die Assimilation des Kohlenstoffs durch grüne Pflanzen.** Bei weitem der wichtigste photochemische Vorgang ist die Zerlegung der Kohlensäure durch grüne Pflanzenteile. Im Haushalte der Natur werden ausschliesslich auf diese Weise die organisierten Stoffe beschafft, durch deren weitere Umwandlungen das gesamte Leben, sowohl der Pflanzen wie der Tiere bedingt wird. Und zwar steht der Vorgang der Kohlenstoffassimilation ganz isoliert allen anderen chemischen Prozessen gegenüber, welche sich im Pflanzen- und Tierkörper abspielen; er ist, soweit unsere Kenntnisse reichen, der einzige, welcher unter Energieaufnahme verläuft. Schon die normale Lebensthätigkeit der Pflanze, soweit sie nicht unter dem Einflusse des Lichtes erfolgt, ist mit einem Verbrauch von Energie verknüpft, durch welchen beständig ein Teil des assimilierten Kohlenstoffs wieder verbrannt wird. Im Tierkörper wird vollends die ganze zur Wärmeproduktion wie zu allen Arten Arbeit verbrauchte Energie ausschliesslich durch Oxydation der von der Pflanze unter Einwirkung des Lichtes gebildeten Reduktionsprodukte der Kohlensäure gewonnen.

Aber nicht nur die Energie, welche zum Unterhalt der Lebensthätigkeit sämtlicher organisierter Wesen erforderlich ist, wird durch diesen photochemischen Prozess beschafft, sondern auch ein sehr grosser Teil der technisch verwerteten. Alles Brennmaterial, das gegenwärtig produzierte wie das fossile, ist pflanzlichen Ursprungs, und die Arbeit, welche wir durch Verbindung des Kohlenstoffs mit den Sauerstoff der Luft gewinnen, ist früher einmal von den Sonnenstrahlen durch Vermittelung grüner Pflanzenteile geleistet worden. Nur die gegenwärtig noch verhältnismässig wenig ausgenutzte meteorische Energie, die lebendige Kraft des fallenden Wassers und der bewegten Luft, ist nicht

photochemischen Ursprungs, wenn sie auch wie jene durch die Sonnenwirkung geliefert wird. Verschwindend gering endlich ist die Arbeit, welche unabhängig von der Sonnenstrahlung mit Hülfe von Ebbe und Flut, also auf Kosten der Rotationsenergie der Erde nutzbar gemacht wird.

2. **Geschichte.**[1]) Die Abscheidung von Gasen durch grüne Pflanzenteile im Sonnenlichte ist schon am Ende des siebzehnten Jahrhunderts bemerkt worden, doch bewegten sich die Erklärungsversuche dafür auf Irrwegen. Priestley machte 1772 die Beobachtung, dass Luft, welche durch die Atmung von Tieren verdorben war, durch Pflanzen wieder verbessert wurde. Eine Erklärung oder Benutzung dieser fundamentalen Thatsache hat Priestley infolge seiner charakteristischen Unfähigkeit, seine zahllosen Beobachtungen wissenschaftlich zu verwerten, nicht zu geben gewusst, namentlich, da er ausser der Luftverbesserung auch unter Umständen Luftverschlechterung durch Pflanzen eintreten sah, worauf inzwischen Scheele aufmerksam gemacht hatte.

In das Verdienst, den Vorgang genauer erkannt zu haben, teilen sich Senebier und Ingenhouss (1779—1800). Dem letzteren kommt die Entdeckung zu, dass belichtete grüne Pflanzen Sauerstoff abscheiden, dem ersteren die, dass dieser Sauerstoff aus der Kohlensäure stammt, welche von den Pflanzen aufgenommen wird. Ingenhouss hat ferner zuerst festgestellt, dass die Sauerstoffabscheidung ausschliesslich im Licht erfolgt, während in der Dunkelheit Kohlensäure gebildet wird.

Die Bedeutung dieser Entdeckungen war zu der Zeit, als sie gemacht wurden, keineswegs dieselbe, wie gegenwärtig. Die für uns entscheidende Betrachtung der Energieverhältnisse stand damals so sehr im Hintergrunde, dass Ingenhouss die Meinung vertreten konnte, die Pflanzen brächten die Hauptmenge der Kohlensäure, welche sie im Sonnenlicht zersetzen, während der Dunkelheit selbst hervor. Erst die Erkenntnis des allgemeinen Energieprinzips liess die Bedeutung der Kohlensäurezersetzung als einer A u f s p e i c h e r u n g v o n E n e r g i e erkennen, und der Entdecker desselben, J. R. Mayer, verfehlt nicht, alsbald auf die entscheidende Wichtigkeit dieses Vorganges hinzuweisen, welcher die gesamte Lebensthätigkeit der Organismen erst ermöglicht.

Noch bevor diese allgemeine Anschauung gewonnen war, hatte

[1]) Benutzt wurde Pfeffer, Pflanzenphysiologie, Leipzig 1881, und A. Hansen, Gesch. der Assimilation und Chlorophyllfunktion, Arb. d. botan. Inst. in Würzburg, II, 537. Die letztere Schrift giebt eine einseitige Darstellung und kann nur mit Vorsicht benutzt werden, um so mehr, als der Verfasser (S. 626) keinen Anspruch darauf erhebt, ein Historiker zu sein.

J. Liebig die hohe Bedeutung der Kohlensäurezersetzung in weitem Umfange erkannt und sie bei seinen Bemühungen,[1]) die durch den Einfluss der Naturphilosophie ganz phantastisch gewordene Physiologie auf wissenschaftlichen Boden zu stellen, energisch betont.

Die speziellen Vorgänge bei der Assimilation des Kohlenstoffs sind von vorherrschend physiologischem Interesse. Ingenhouss und Senebier hatten bereits erkannt, dass die Kohlensäurezersetzung ausschliesslich durch grüne Pflanzenteile bewirkt wird. Die grüngefärbte Substanz, das Chlorophyll, wurde von Mohl anatomisch genau erforscht; derselbe beobachtete, dass es häufig Stärkekörnchen enthält. Sachs endlich stellte fest, dass im Chlorophyll der photochemische Vorgang der Kohlensäurezerlegung stattfindet, und dass die von Mohl beobachteten Stärkekörnchen das erste sichtbare Produkt der Assimilation sind. Was primär aus dem Kohlenstoff der Kohlensäure wird, ist unbekannt; Baeyer[2]) vermutet, dass aus dem Kohlenstoff und den Elementen des Wassers primär Formaldehyd, $HCOH$, entstehe, aus welchem sich durch Polymerisation. eventuell unter Wasserabspaltung, die Kohlehydrate bilden, z. B. $6HCOH = C^6O^6H^{12}$ (Traubenzucker) und $6HCOH = C^6O^5H^{10}$ (Stärke) $+ H^2O$.

Indessen sind Pflanzen bekannt, deren Chlorophyll nicht Stärke, sondern Fett, Gerbstoff und dergl. bildet. Diesen Vorgängen würde die obengenannte Hypothese nicht gerecht werden. Pringsheim[3]) hat die Beobachtung gemacht, dass aus den Chlorophyllkörnern solcher Pflanzen, welche in voller Assimilationsthätigkeit begriffen sind, sich durch Salzsäure ein brauner, öliger Stoff abscheiden lässt, welcher häufig nach einiger Zeit krystallisiert; derselbe verschwindet sowohl, wenn in der Dunkelheit die Assimilation stille steht, wie auch durch Oxydation unter dem Einflusse sehr starken Lichtes, und zwar besonders des blauen. Pringsheim hält diesen, von ihm Hypochlorin genannten Stoff für das primäre Assimilationsprodukt. Über die chemische Beschaffenheit desselben ist nichts bekannt.

3. **Einfluss der Farbe.** Bereits Senebier hat den Nachweis erbracht, dass die Kohlensäurezersetzung der grünen Pflanzen nur durch das Licht, und nicht etwa durch dunkle strahlende Wärme bewirkt wird. Nachdem durch Scheele, Wollaston, Ritter u. a. die vorwiegende photochemische Wirkung der blauen, violetten und ultravioletten Strahlen auf Silbersalze entdeckt war, stellte sich die Neigung ein, diese brech-

---

[1]) Die organ. Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. Braunschweig 1840.

[2]) B. B. 3, 66. 1870.

[3]) Unters. über Lichtwirkung und Chlorophyllfunktion. Leipzig 1881.

barsten Lichtarten als ausschliesslich chemisch wirksam anzusehen, und man schrieb diesen Bestandteilen des weissen Lichtes auch die Funktion der Kohlensäurezersetzung in dem Chlorophyllapparat der Pflanzen zu.

Bereits die ersten Versuche, die überhaupt über den Einfluss der verschiedenen Lichtarten auf die Vegetation ausgeführt wurden, widersprachen dieser Annahme. Daubeny[1]) liess Pflanzen hinter verschiedenfarbigem Glase wachsen, fand, dass nächst dem weissen das gelbe Licht am günstigsten war, während die „chemischen“ blauen Strahlen nur geringe Wirkung hatten.

Dies Ergebnis ist in der Folge zunächst von Draper[2]) bestätigt worden, welcher durch die Anwendung eines Spektrums gleichzeitig einen erheblichen methodischen Fortschritt erzielte. Er füllte sieben Glasröhren, die oben geschlossen waren, mit kohlensäurehaltigem Wasser, brachte in jede ein Grasblatt und liess auf die nebeneinander in einer kleinen pneumatischen Wanne angebrachten Röhren ein Spektrum fallen. Nachdem sich genügend Gas entwickelt hatte, wurde dies gemessen und analysiert; gleichzeitig wurde derselbe Apparat in den gleichförmigen Sonnenschein gebracht, um für die individuelle Fähigkeit jedes einzelnen Blattes zur Kohlensäurezersetzung ein Mass zu gewinnen, und die unmittelbar gefundenen Zahlen darnach zu korrigieren. Die folgende Tabelle zeigt die beobachteten Gasvolume:

	I	II
Äusserstes Rot	0·33	0·00
Rot und Orange	20·00	24·75
Gelb und Grün	36·00	43·75
Grün und Blau	0·10	4·10
Blau	0·00	1·00
Indigo	0·00	0·00
Violett	0·00	0·00

Ganz gleiche Ergebnisse gaben Beobachtungen hinter farbigen Schichten. Es wurden gleichzeitig entwickelt

	Gas
in weissem Licht	4·75
hinter einer Lösung von Kaliumbichromat	4·25
hinter einer ammoniakalischen Kupferlösung	0·75

Diese Resultate sind um so beweisender, als Draper auf Grundlage seiner Vorstellung, dass die chemischen Strahlen von den Lichtstrahlen

[1]) Phil. trans. 1836, 149.
[2]) Phil. Mag. (3) 23, 161. 1843.

ganz verschieden seien, das Maximum der Wirkung im Blau erwartet hatte.

Den Messungen von Draper hat die spätere Forschung nicht viel hinzuzufügen gehabt. Cloëz und Gratiolet[1]) arbeiteten wieder hinter farbigen Gläsern und fanden wieder das gelbe Licht am wirksamsten, desgleichen Sachs.[2]) Pfeffer[3]) benutzte sowohl durch Absorption gefärbtes, wie spektral zerlegtes Licht und kam zu dem gleichen Ergebnis. Er stellte ausserdem fest, dass die Wirkungen der einzelnen Strahlen sich unabhängig von einander addieren.

Die Kurve der Assimilationsthätigkeit entspricht mit ziemlicher Annäherung der der optischen Helligkeit. In der beistehenden von Pfeffer gegebenen Fig. 22 bedeuten die Ordinaten der ausgezogenen Linie die Assimilationsenergie, die Ordinaten der punktierten die optische Helligkeit; man sieht, dass sie einen übereinstimmenden Gang haben. Als Abscisse dient das gewöhnliche prismatische Spektrum.[4])

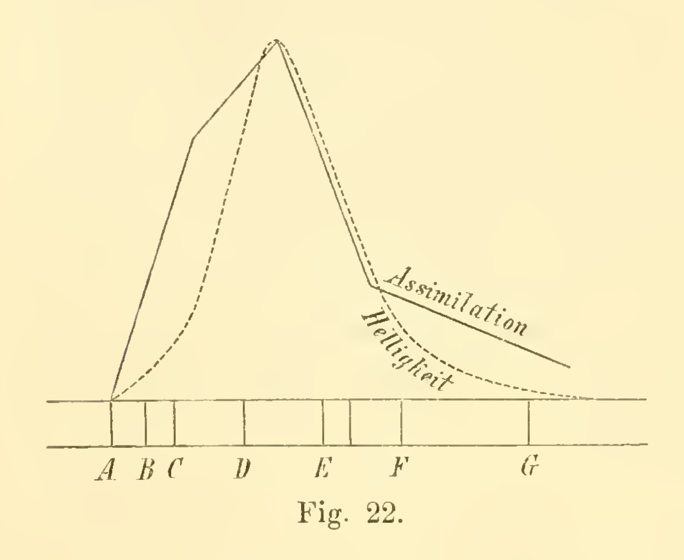


Fig. 22.

Die Versuche von Pfeffer sind zum Teil gasanalytisch ausgeführt worden, zum Teil nach einer einfachen, von Sachs angegebenen Methode. Es wird ein kleiner Zweig einer Wasserpflanze mit einer frischen Schnittfläche versehen, und man zählt die Anzahl der Sauerstoffblasen, welche in einer gegebenen Zeit entwickelt werden,[5]) wenn ein bestimmter Teil des Spektrums, oder eine bestimmte Lichtintensität wirksam sind.

4. **Beziehungen zur Lichtabsorption.** Die Annahme, dass von den Strahlen, die durch das Chlorophyll optisch absorbiert werden, je ein entsprechender Anteil chemisch verwertet wird, führte Lommel[6])

---

[1]) A. ch. ph. (3) 32, 41. 1851. [2]) Bot. Zeit. 1864, Nr. 47.

[3]) Arb. d. bot. Inst. in Würzburg, I, 1. 1872.

[4]) Das prismatische Spektrum ist bekanntlich am roten Ende stark zusammengedrängt, so dass keineswegs gleichen Strecken gleiche Unterschiede der Wellenlängen entsprechen. Über dem normalen Spektrum würde die Assimilationskurve symmetrischer werden und mit der Helligkeitskurve viel besser zusammenfallen. [5]) Pogg. 148, 86. 1873.

[6]) Pogg. 144, 581. 1871.

zu der Behauptung, dass das Maximum der Lichtwirkung von den Wellen ausgeübt werde, welche im alkoholischen und ätherischen Lösungen des Chlorophyllfarbstoffes am vollständigsten absorbiert werden. Nun zeigen die Lösungen sehr scharfe und dunkle Absorptionsbänder im roten Teil des Spektrums, und Lommel schrieb daher dem roten Licht die Hauptarbeit bei der Assimilation zu.

Die Vermutung wird durch das Verhalten anderer Stoffe nicht unterstützt. Jodsilber z. B. zeigt unmittelbar neben G ein ausgeprägtes Maximum der Lichtwirkung, während an dieser Stelle die optische Absorption gerade ziemlich schwach ist. Auch war sie durch die Versuche von Draper widerlegt, noch bevor sie aufgestellt war.

Es muss indessen noch erörtert werden, warum dieser a priori einleuchtende Zusammenhang nicht zur Erscheinung kommt, denn dass das Licht, welches die chemische Arbeit leistet, dabei verschwinden muss, kann nicht in Abrede gestellt werden. Die Ursache liegt nur darin, dass hier wie immer die zu chemischen Zwecken verbrauchte Menge nur ein kleiner Bruchteil des absorbierten Lichtes ist. Innerhalb des durch die optische Absorptionskurve abgegrenzten Raumes verläuft die aktinometrische Kurve mit viel kleineren Ordinaten.

Pfeffer hat [1]) berechnet, dass unter günstigsten Verhältnissen ein Quadratcentimeter Oberfläche eines Oleanderblattes in einer Sekunde 0·0000000537 g Stärke produziert. Da nun die Verbrennungswärme derselben 4100 cal. pro Gramm beträgt, so werden in jeder Sekunde 0·00022 cal. aus dem Sonnenlicht zu chemischen Zwecken verbraucht, während die Gesamtmenge der Strahlung nach den Messungen von Pouillet an heiteren Sommertagen etwas über 1 cal. in der Minute, also 0·0333 cal. in der Sekunde für einen Quadratcentimeter beträgt. Der von der Pflanze zu chemischen Zwecken verbrauchte Anteil der Sonnenenergie ist also kleiner als ein Hundertstel des ganzen Wertes.

Zur vollständigen Beurteilung dieser Verhältnisse ist es indessen noch notwendig, sich gegenwärtig zu halten, dass der Assimilationsvorgang nicht der einzige ist, welcher in der Pflanze stattfindet. Gleichzeitig mit derselben erfolgt die Athmung, bei welcher Sauerstoff verzehrt und Kohlensäure gebildet wird, und zur Erscheinung und Messung gelangt nur der Unterschied beider entgegengesetzten Vorgänge. Die beobachtete Intensitätskurve der Assimilation ist daher nur die Differenz der beiden superponierten Reaktionskurven.

Pringsheim, welcher hierauf hingewiesen hat, [2]) sieht daher die

---

[1]) Pogg. 148, 88. 1873.

[2]) Unters. üb. Lichtwirkung und Chlorophyllfunktion. Leipzig, 1881.

Funktion des grünen Chlorophyllfarbstoffs wesentlich darin, dass durch Absorption der für die Oxydation günstigen blauen und violetten Strahlen die oxydierende Athmung eingeschränkt wird, so dass die Assimilation das Übergewicht erlangt. Die genauere Erörterung dieser physiologischen Einzelheiten kann hier keine Stelle finden.

5. **Untersuchungen von Th. W. Engelmann.** Die Lebensthätigkeit und Bewegungsfähigkeit von Bakterien ist an das Vorhandensein von freiem Sauerstoff geknüpft; fehlt dieser, oder ist er durch die Bakterien verbraucht, so bleiben diese Organismen bewegungslos, um bei der Zuführung geringster Mengen neuen Sauerstoffs alsbald in lebhafte Bewegung zu geraten. Auf diese Erscheinung hat Th. W. Engelmann eine Methode zur Messung der Assimilationsthätigkeit in mikroskopischen Objekten begründet.[1]) Wird nämlich eine chlorophyllhaltige Zelle oder Zellgruppe in eine sauerstofffreie Flüssigkeit mit bewegungslosen Bakterien gebracht, und lässt man einen Lichtstrahl einwirken, so findet Sauerstoffausscheidung von Seiten des Chlorophylls statt, und die Bakterien fangen sich unter dem Lichtstrahl an zu bewegen. Wendet man statt weissen Lichtes ein mikroskopisches Spektrum an, so beobachtet man folgendes. Die Bewegung der Bakterien beginnt im Rot, in der Nähe von C und breitet sich bei wachsender Lichtstärke beiderseits aus; im Grünen bei E ist ein Minimum, darüber hinaus nimmt die Wirkung wieder zu.

Wendet man ein schmales Objekt an, das parallel zur Richtung der Fraunhoferschen Linien in die verschiedenen Farben des Spektrums gebracht werden kann, so kann man die Spaltweite des Spektralapparates so lange verkleinern, bis eben eine Bewegung der Bakterien aufhört, indem dann nur noch ein bestimmtes Minimum von Sauerstoff ausgeschieden wird. Misst man die erforderliche Spaltweite, so ist diese umgekehrt proportional der Assimilationsenergie zu setzen, und man erhält Massbestimmungen derselben in den verschiedenen Gebieten des Spektrums. Diese ergeben das gleiche Resultat, wie die Wirkung des ganzen Spektrums: im Gebiet zwischen B und C, wo das Chlorophyll seine Absorptionsbande hat, ist die Assimilationsenergie am grössten; bei E hat sie ihren kleinsten Wert um weiterhin bei F ein zweites Maximum zu erreichen.

Engelmann hat die hieraus sich ergebende Folgerung, dass die Verwertung der Strahlen zu chemischer Assimilationsarbeit der Absorption proportional ist, noch durch Beobachtung verschiedenfarbiger Zellen

[1]) Bot. Ztg. 1882, Nr. 26.

besonders erhärtet.[1]) Die angegebenen Verhältnisse beziehen sich nämlich ausschliesslich auf grüne Zellen. Macht man die Versuche mit anders gefärbten, gelbbraunen, blaugrünen oder roten Zellen, so findet man eine andere Verteilung der Assimilationsenergie, entsprechend der geänderten Absorption. Ferner ergaben sich Verschiedenheiten je nach der Natur der benutzten Lichtquelle, ob Sonnen- oder Gaslicht, die wieder eine völlige Analogie zwischen Absorption und Assimilation erkennen lassen.

In neuerer Zeit hat endlich derselbe Autor[2]) durch photometrische Messungen im Absorptionsspektrum der lebenden, assimilierenden Zelle den numerischen Beweis jener Proportionalität erbracht. Durch Anbringung eines mikrometrisch verstellbaren Doppelspaltes und eines Prismensatzes mit gerader Durchsicht stellte Engelmann ein Mikroskop-Spektrophotometer her, mit welchem er die Lichtschwächung durch den Farbstoff der Zellen in jeder Spektralregion unmittelbar messen konnte. Die so erhaltenen Absorptionsgrössen konnten unmittelbar mit den durch die Bakterienversuche ermittelten Werten der Assimilationsenergie verglichen werden. Statt der Zahlentabellen gebe ich nachfolgend die von Engelmann mitgeteilten Kurven. (Fig. 23—26.) Die schwach ausgezogenen Linien stellen die Absorptionsgrössen, die starken die Assimilationsenergie in den verschiedenen Gebieten des Spektrums dar. Man bemerkt beim Vergleich der Kurven, welche verschiedenfarbigen Zellen angehören, die grossen Unterschiede des Verlaufs und überzeugt sich gleichzeitig, dass die Kurven der Absorption und Assimilation jedesmal sichtlich parallel laufen.

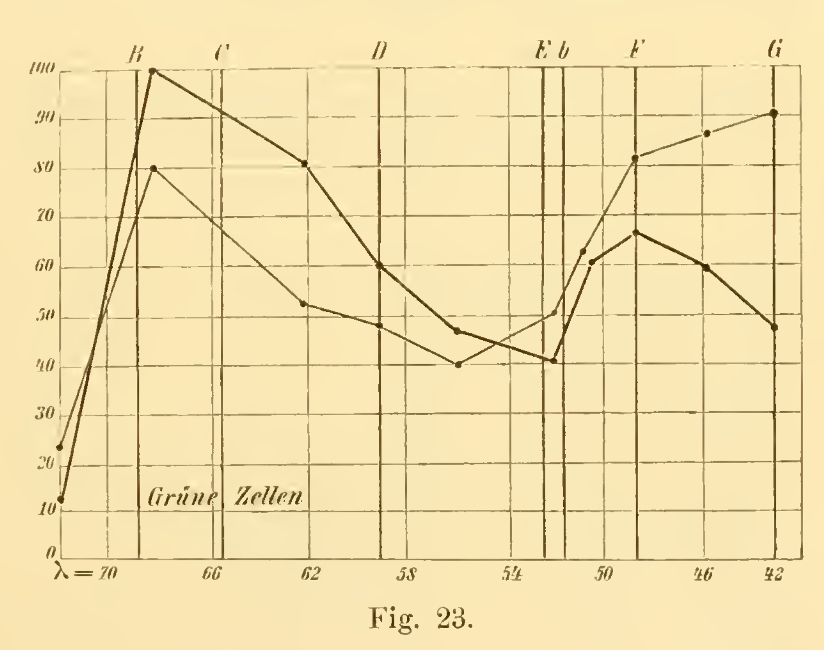


Fig. 23.

Aus den in den einzelnen Stellen des Spektrums ermittelten Ver-

[1]) Bot. Ztg. 1883, Nr. 1 und 2.

[2]) Bot. Ztg. 1884, Nr. 6 und 7.

hältnissen zwischen der Absorption n und Assimilation A lässt sich für die Energie des Sonnenspektrums E der Ausdruck

$$E = f.\frac{A}{n}$$

aufstellen, wo f ein Faktor ist, welcher angiebt, wie gross der zur Assimilationsarbeit verwendete Teil der ganzen Energie ist. Macht man mit Engelmann die Annahme, es sei f = 1, so erhält man, wenn man jedes A mit dem zugehörigen n dividiert, einen Ausdruck für die Verteilung der Energie im Sonnenspektrum. Engelmann findet, dass diese sich nach der angegebenen Rechnungsweise annähernd gleich für die verschiedenfarbigen Zellen, und in annähernder Übereinstimmung mit der durch Wärmemessungen erhaltenen Energieverteilung im Sonnenspektrum ergiebt. Daraus zu schliessen, wie der Autor es thut, dass thatsächlich f = 1 sei, scheint mir nicht berechtigt; man würde damit zu dem Ergebnis kommen, dass die gesamte strahlende Wärme sich in chemische Energie ohne Rest verwandeln lasse. Das widerspricht aber dem zweiten Haupt-

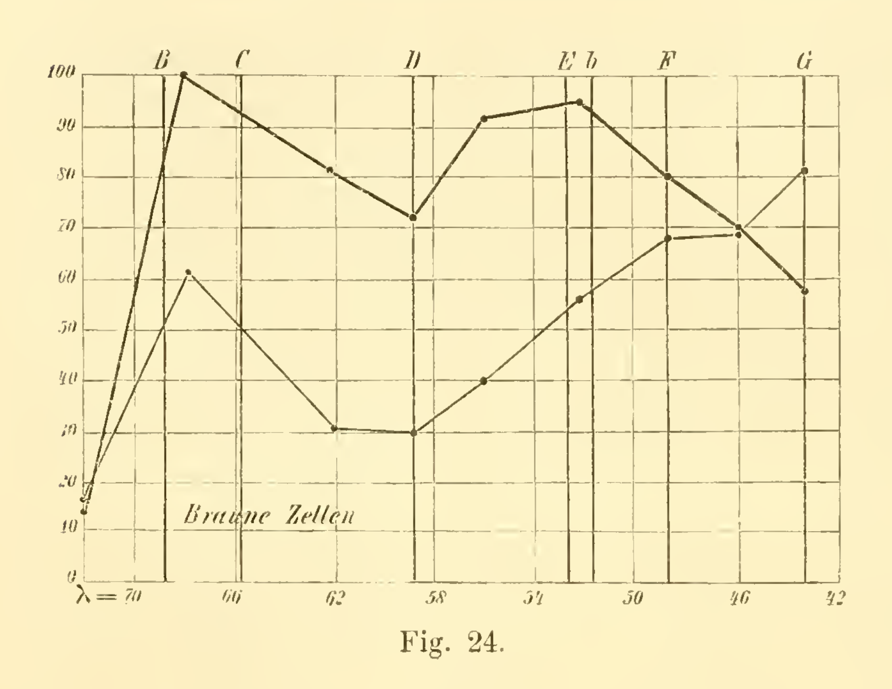


Fig. 24.

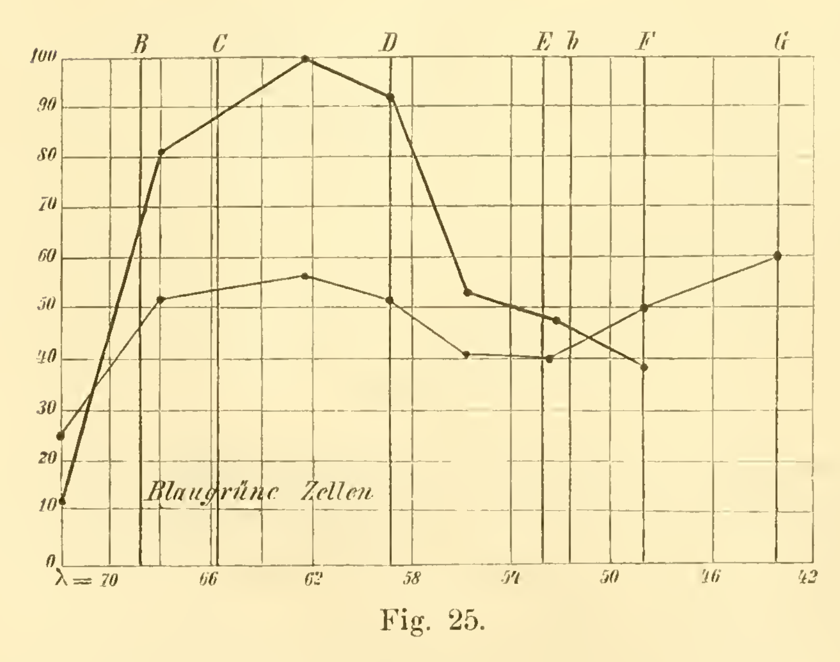


Fig. 25.

satz der mechanischen Wärmetheorie, nach welchem mit dem Übergang von Wärme in andere Energieformen notwendig ein Übergang von Wärme aus höherer zu niederer Temperatur verbunden ist. Auch hat sich bei den Versuchen von Bunsen und Roscoe (S. 427) mit Chlorknallgas, wo die Bedingungen des Überganges von strahlender Energie in chemische besonders günstig sind, der chemische Extinktionskoeffizient unzweifelhaft kleiner als der optische ergeben.

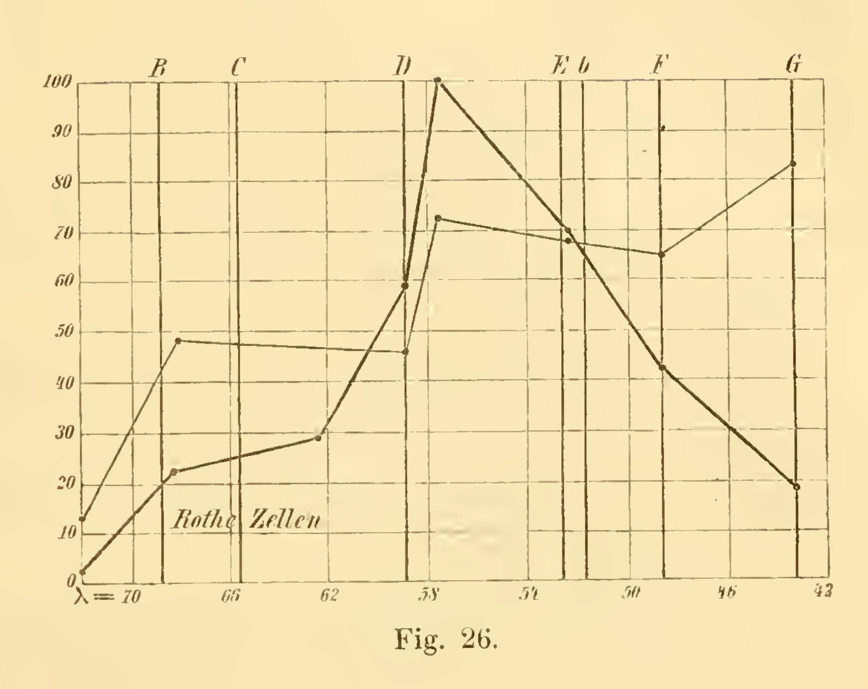


Fig. 26.

Es bleibt noch übrig, den anscheinenden Widerspruch zwischen den Ergebnissen Drapers und seiner Nachfolger, dass das Maximum der Assimilationswirkung im Gelb liege und den vorstehenden Messungen aufzuklären. Die Ursache der Unterschiede liegt nur in den Verhältnissen. Bei den älteren Versuchen waren ganze Pflanzen benutzt worden, in deren dicken Blättern das eintretende Licht ziemlich vollständig absorbiert wird, während Engelmann sehr dünne Objekte benutzte, die nur einen kleinen Teil des Lichtes absorbierten. Bei den letzteren konnte deshalb die Beziehung zwischen optischer Absorption und chemischer Arbeit klar zu Tage treten, während die Wirkungen in ganzen Blättern vielmehr der Ausdruck der gesamten verwandelbaren Energie an den verschiedenen Stellen des Spektrums sind, da auch an Orten mit kleineren Absorptionskoeffizienten dennoch der grösste Teil des Lichtes wegen der grösseren Schichtdicke zur Absorption gelangt. Aus den vorhandenen Messungen über die Wärmeverteilung im Sonnenspektrum geht aber übereinstimmend hervor, dass das Maximum der Energie im gelben Teil liegt, so dass dort die gesamte Assimilation ebenfalls ihr Maximum erlangt; damit das stattfindet, ist nur eben erforderlich, dass der kleinere Absorptionskoeffizient durch eine grössere Tiefe der absorbierenden Schicht ausgeglichen werde. Engelmann hat bereits in seiner erstgenannten Arbeit gezeigt, dass dieser Umstand entscheidend

ist; er belichtete eine 0·028 mm dicke Cladophorazelle und fand die Assimilationsgrösse

	B – C	D	D ½ E	E ½ C	F	F ½ G
an der unteren Fläche	100	48·5	37·0	24·0	36·5	10·0
an der oberen Fläche	36·5	94·0	106	52·0	22·0	12·0

Die Buchstaben bedeuten die Fraunhoferschen Linien; D ½ E bedeutet die Mitte zwischen D und E.

Während an der unteren Fläche, wo das Spektrum unmittelbar auffiel, das Maximum im Rot ist, zeigt dies sich an der oberen Fläche, nachdem eine Chlorophyllschicht von 0·028 mm Dicke ihre Absorption ausgeübt hat, im Gelb.

5. **Das Sonnenspektrum.** Bevor auf die spezielle Besprechung anderer photochemischer Prozesse eingegangen werden kann, sind einige Bemerkungen über die Beschaffenheit des Sonnenspektrums vorauszuschicken, da die fraglichen Erscheinungen fast ausnahmslos auf dieses bezogen zu werden pflegen.

Ein normales Sonnenspektrum kann durch Prismen nicht erzeugt werden, da einerseits der Stoff des Prismas unter allen Umständen Absorptionen ausübt, andererseits im Bilde gleiche Räume keineswegs gleichen Unterschieden der Wellenlänge entsprechen. Im prismatischen Spektrum ist das Rot dicht zusammengedrängt und das Blau und Violett zunehmend auseinandergezogen. Ein Spektrum mit proportionaler Beziehung zwischen Erstreckung und Wellenlänge wird dagegen durch Interferenzgitter erzeugt, und ein metallener Hohlspiegel von grossem Radius, dessen Oberfläche mit einer grossen Zahl paralleler äquidistanter Linien bedeckt ist, stellt den relativ vollkommensten Apparat zur Erzielung eines Normalspektrums dar.

Infolge der erwähnten Umstände haben die bisher über die Verteilung der aktinischen Wirkung im Sonnenspektrum ausgeführten Messungen keine grosse Bedeutung. Wir besitzen solche von Draper, Favre und Silbermann, sowie von Bunsen und Roscoe. Der erstere fand mittelst seines Tithonometers[1]) für gleichbreite Streifen des prismatischen Spektrums

Äusserstes Rot	0·33	Blau-Indigo	204·0
Rot	0·50	Indigo	240·0
Orange	0·75	Violett	121·0
Gelb	2·75	Violett	72·0
Grün	10·0	Violett	48·0
Blaugrün	54·0	Violett	24·0
Blau	108·0	Ultraviolett	12·0
Blau	144·0		

[1]) Phil. Mag. (3) 23, 407. 1843.

Favre und Silbermann[1]) sowie Bunsen und Roscoe[2]) haben ihre Resultate graphisch dargestellt; die beistehende Fig. 27 giebt die letz-

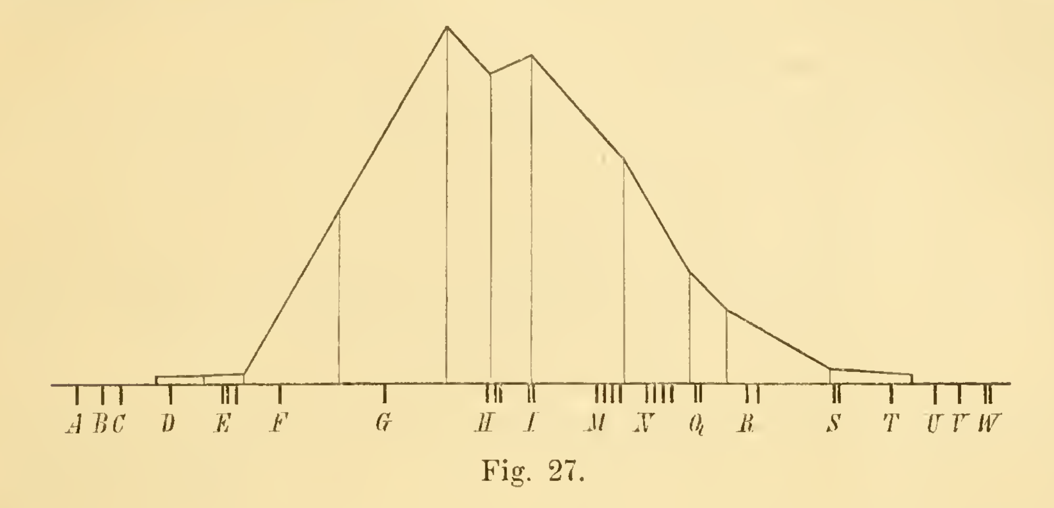


Fig. 27.

teren wieder. Das Spektrum war mit Quarzprismen und -linsen erhalten worden und erstreckt sich deshalb weit ins Ultraviolette.

Indessen ist, wie erwähnt, der Charakter dieser Messungen ein ganz individueller; abgesehen von dem, was früher erwähnt wurde, ist nach allen bisherigen Erfahrungen das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Gebiete infolge der atmosphärischen Absorption so wechselnd, dass sich mehr als ungefähre Beziehungen nicht gewinnen lassen.

Da dazu noch jedes Aktinometer die verschiedenen Wellenlängen nicht proportional ihrer Intensität anzeigt, sondern je nach der Natur des lichtempfindlichen Stoffes in sehr verschiedenem Masse, so sieht man, wie gering das Mass verständlicher Aufklärung ist, welches man durch derartige Messungen erlangt.

Auch auf die in meteorologischem Interesse ausgeführten Intensitätsmessungen der chemischen Wirkung des Sonnenlichtes kann hier nur hingedeutet werden. Eine gute Übersicht über die vorhandenen Untersuchungen findet sich in dem oben erwähnten Buche von J. M. Eder.[3])

6. **Die Silbersalze.** Von dem Augenblicke, wo Daguerre durch einen Zufall die Möglichkeit entdeckte, die Lichteindrücke auf einer empfindlichen Platte, welche nicht stark genug waren, um sichtbar zu sein, mit Hülfe anderer Stoffe zu entwickeln, datiert die eigentliche Geschichte der Photographie. Denn diese Kunst hat offenbar die Möglichkeit, mittelst der Camera obscura in kurzer Zeit Bilder zu erhalten,

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 500. 1853.

[2]) Pogg. 108, 270. 1859.

[3]) Ausführl. Handb. der Photographie I, 77. Halle, 1884.

zur Voraussetzung. Die Lichtwirkungen, welche sichtbare Resultate geben, vollziehen sich aber alle viel zu langsam, um für diesen Zweck brauchbar zu sein; sämtliche Methoden der unmittelbaren Aufnahme nach der Natur sind Methoden mit Entwicklung.

Die unmittelbare Folge einer Lichtwirkung auf Chlor-, Brom- oder Jodsilber ist eine Zerlegung dieser Verbindungen. Dabei entsteht einerseits Chlor, Brom oder Jod, andererseits entweder metallisches Silber, oder ein Subchlorür, resp. -bromür oder jodür. Dass bei dem Vorgang das Halogen frei wird, ist unzweifelhaft nachgewiesen; weniger sicher ist, was aus dem Silber wird. Reines Silberchlorid giebt unter Wasser kein metallisches Silber, sondern ein Subchlorür, denn aus dem schwarzen Produkt zieht Salpetersäure nichts aus. Ob aber das Subchlorür primär entsteht, oder erst sekundär, indem in erster Linie freies Chlor und metallisches Silber sich bildet, und alsdann ein Teil des ersteren das Silber in Subchlorür verwandelt, muss dahin gestellt bleiben. Doch will ich betonen, dass sowohl bei Gegenwart von Silbernitrat, wie bei Gegenwart organischer Stoffe metallisches Silber entsteht, und dass das Subchlorür unter dem Einflusse zahlreicher Stoffe in Silber und Chlorid zerfällt.

An der Hand dieser Thatsachen ist es nicht sehr schwierig, den Vorgang der Hervorrufung wenigstens in den allgemeinen Umrissen zu begreifen. Bei der Daguerrotypie wird das Bild durch Quecksilberdämpfe hervorgerufen, welche sich um so reichlicher ansetzen, je stärker, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Lichtwirkung gewesen ist. Nimmt man an, dass durch diese eine entsprechende Zahl von Silberteilchen frei geworden ist, so wird jedes derselben wegen der Verwandtschaft zwischen Silber und Quecksilber der Mittelpunkt eines Tröpfchens werden, und diese werden um so dichter angehäuft sein, je mehr Silber ausgeschieden ist. Indessen ist diese spezielle Annahme nicht einmal notwendig. Durch die Versuche von Moser und Waidele ist festgestellt, dass jede Veränderung der Oberfläche einer polierten Platte die Folge hat, dass sich an ihr niedergeschlagene Dämpfe in anderer Weise verdichten, als an unveränderten Stellen. Durch den Quecksilberdampf wird das unsichtbare Bild unter allen Umständen entwickelt werden, ob es aus metallischem Silber oder einem Subjodür besteht; auch ist bekannt, dass man durch andere Dämpfe gleichfalls Daguerrotypieen entwickeln kann, wenn auch meist in vergänglicher Weise.

Auch die Entwicklung im nassen Collodiumverfahren lässt sich auf Grund der Annahme erklären, dass in der belichteten Platte ent-

sprechend der Lichtwirkung sich Silber, oder ein Stoff, welcher mit Silbernitrat metallisches Silber giebt, ausgeschieden hat. Bekanntlich übergiesst man zum Zwecke der Entwicklung die jodsilberhaltige, mit einem Überschuss von Silbernitrat bedeckte Collodiumschicht mit einem Reduktionsmittel, Pyrogallol oder Eisenvitriol. Ein Gemenge von diesen Stoffen mit Silbernitrat scheidet allmählich Silber in Pulverform aus. Nach den Gesetzen, welche für die Ausscheidung fester Stoffe aus Flüssigkeiten gelten (I, 731), müssen sich die festen Teilchen besonders leicht dort aussondern, wo bereits derselbe Stoff im festen Zustande vorhanden ist. Somit wird durch die Entwicklung jedes unsichtbare Teilchen von metallischem Silber in dem Masse weitere Silbermengen um sich häufen, als solches sich aus dem Entwickler ausscheiden kann.

Dass Teilchen von metallischem Silber in der That die Fähigkeit haben, Silber, welches sich eben aus Lösungen ausscheidet, auf sich zu verdichten, ist keinem Zweifel unterworfen. Denn wenn das entwickelte Bild zu schwach ist, verstärkt man es, indem man ein frisches Gemenge von Silbernitrat und dem Reduktionsmittel auf die Platte bringt. Dabei ist es für die Wirkung wesentlich, dass nichts von dem verbrauchten und durch Silberschlamm getrübten Entwickler auf der Platte bleibt. Denn jedes Silberpartikelchen des Schlammes bildet einen Anziehungspunkt für die neue Ausscheidung, und entzieht der Verstärkungsflüssigkeit das Silber, welches dem Bilde zu Gute kommen soll. Durch die Verstärkung nimmt, entsprechend der dargelegten Theorie, die Grösse der Silberkörnchen, aus denen das Bild besteht, merklich zu.[1])

Die vorstehend beschriebenen Erscheinungen spielen bei der Entwicklung eine Hauptrolle. Indessen ist durch einige Versuche wahrscheinlich gemacht, dass auch blosse Strukturveränderungen auf der Oberfläche der lichtempfindlichen Platten die Entstehung von Niederschlagsbildern veranlassen können.

Ziemlich verschieden von der Entwicklung der nassen Collodiumplatten verläuft die der Bromsilbergelatineplatten. Der Überzug derselben besteht aus Gelatine, welcher Bromsilber in einem besonderen Zustande beigemengt ist. Die Entwicklung der belichteten Platten erfordert nur ein energisches Reduktionsmittel, ein Silberzusatz ist nicht nötig, denn es wird das Bromsilber der empfindlichen Schicht selbst reduziert. Indessen dürfte doch auch für diese Entwicklung der gleiche

---

[1]) Eder, Handb. II, 29. Daselbst findet sich von S. 7 ab die hierhergehörige Litteratur in grosser Vollständigkeit zusammengestellt.

Gesichtspunkt massgebend sein. Durch die Belichtung ist metallisches Silber entstanden; das Reduktionsmittel wirkt nur langsam und wird dort, wo durch das Angrenzen eines Silberteilchens die Ausscheidung metallischen Silbers erleichtert und gefördert wird, am ehesten die Zersetzung hervorbringen. In der That fand Eder,[1]) dass eine nicht belichtete Bromsilbergelatineplatte unter dem Entwickler sich an den Stellen schwärzt, wo sie mit einem Stück metallischen Silbers berührt wird.

7. **Sensibilatoren.** Reines Jodsilber, wie man es z. B. durch Behandeln eines Silberspiegels auf Glas mit Joddämpfen erhält, ist sehr wenig empfindlich gegen Lichtwirkungen und wird es erst dann, wenn man einen Stoff hinzubringt, welcher etwa freiwerdendes Jod chemisch binden kann. Bei der Daguerrotypie wirkt in diesem Sinne das unveränderte metallische Silber der Platte, beim nassen Collodiumverfahren das überschüssige Silbernitrat, beim Bromsilbergelatineverfahren die Gelatine. Es liegt hier eine Wirkung der sogenannten „prädisponierenden" Verwandtschaft vor: ein chemischer Vorgang vollzieht sich leichter, wenn eine oder mehrere der dabei erzeugten Stoffe andere Substanzen vorfinden, mit denen sie sich chemisch vereinigen können.

Die Bedeutung dieser prädisponierenden Stoffe für die Empfindlichkeit des photographischen Vorganges hat H. W. Vogel[2]) hervorgehoben, indem er nachwies, dass all die zahlreichen Stoffe, welche eine gewaschene und dadurch unempfindlich gewordene Jodsilberschicht wieder empfindlich machen, wie Ferrocyankalium, Tannin, Gallussäure u. s. w. die Eigenschaften gemeinsam besitzen, freies Jod zu binden.

Verschieden von dieser Art der Sensibilierung scheint die zu sein, welche eine mit Jod behandelte Daguerrotypplatte erfährt, wenn man sie hernach mit Brom räuchert. Es ist möglich, dass in diesem Fall eine optische Sensibilierung (S. 429) eintritt, da die stahlblaue Jodsilberschicht durch das Bromieren gelb wird und dadurch mehr von den Strahlen absorbiert, welche Jodsilber zersetzen.

8. **Unmittelbare Wiedergabe der Farben.** Die Beobachtung, dass lichtempfindliche Stoffe zuweilen im farbigen Lichte übereinstimmende Farben annehmen, ist von Seebeck zuerst gemacht worden. Später hat Herschel[3]) dieselbe Erscheinung, die er an mit Chlorsilber präpariertem Papier beobachtete, eingehender untersucht und endlich hat E. Becquerel sehr eingehend die Umstände, unter welchen solche Bilder erhalten

[1]) Handb. II, 24.

[2]) Lehrb. d. Photogr. S. 53. Berlin, 1870.

[3]) Athenaeum 1839, Nr. 621.

werden, studiert. Er bestätigte,[1] dass gewaschenes und auf Papier ausgebreitetes Chlorsilber die erwähnte Eigenschaft zeigt; viel bessere Bilder aber erhält man, wenn man eine Silberplatte mit einer Schicht Chlorsilber überzieht. Bei seinen ersten Versuchen benutzte er dazu Chlorwasser; später[2] giebt er an, dass man bessere Resultate erhält, wenn man die Platten mit dem Kohlepol zweier schwach geladener Bunsenelemente verbindet und in verdünnter Salzsäure (125 ccm käufliche Säure auf 1 l Wasser) eintaucht. Der Strom bleibt so lange geschlossen, bis das Rotviolett zweiter Ordnung erscheint, wozu etwa eine Minute gehört. Die schönsten Bilder erhält man, wenn man eine so vorbereitete Platte vorsichtig erwärmt, bis ihre Oberfläche holzfarben geworden ist; sicher erreicht man diesen Zustand, wenn man einige Minuten lang die Temperatur von 100° einwirken lässt.[3]

Die auf solchen Platten erhaltenen Abbildungen entsprechen im Übrigen ganz den Regeln, welchen photographische Bilder unterworfen sind, indem es eine günstigste Intensität der Lichtwirkung giebt, über welche hinaus das Bild zunehmend schlechter wird. Ein Mittel, sie zu fixieren, hat sich nicht entdecken lassen.

Was die Erklärung der merkwürdigen Erscheinung anlangt, so erwägt Becquerel, ob nicht die Lichtschwingungen den Molekeln des Chlorsilbers bei der Zerlegung isochrone Bewegungen mitteilen, welche bestehen bleiben, und von dem diffusen Licht, welches auf sie fällt, die entsprechenden Strahlen besonders leicht reflektieren. Doch macht er sich selbst den Einwand, dass bei anderen lichtempfindlichen Stoffen derartige Erscheinungen nicht eintreten.

Später ist die „Heliochromie“ von anderen Autoren wieder aufgenommen worden; praktische oder theoretische Ergebnisse von Belang lassen sich nicht verzeichnen.

9. **Eisen-, Uran- und Chromverbindungen.** Bereits bei Gelegenheit der Aktinometrie ist auf die Lichtempfindlichkeit der höheren Oxydationsstufen der vorgenannten Metalle bei Gegenwart oxydierbarer organischer Verbindungen hingewiesen worden. In der Folge hat dieselbe vielfältige Anwendung zu photographischen Druck- und Kopiermethoden gefunden, welche namentlich von Poitevin[4] ausgebildet wurden.

Die Art der Benutzung der erwähnten Reduktionserscheinungen ist von dem vorliegenden Zwecke abhängig. Handelt es sich darum, Zeichnungen zu kopieren, so kann man Papier mit oxalsaurem oder

---

[1] A. ch. ph. (3) 22, 451. 1848. [2] ib. (3) 25, 447. 1849.
[3] Vgl. auch A. ch. ph. (3) 42, 81. 1854. [4] A. ch. ph. (3) 62, 192. 1861; ib. (5) 10, 525. 1877.

weinsaurem Eisenoxyd tränken; nach der Belichtung enthalten die geschützten Stellen noch Eisenoxyd, die belichteten Oxydul. Bei der Behandlung mit Ferridcyankalium färben sich die letzteren Stellen blau, indem sich Berlinerblau bildet, während das Oxyd nicht verändert wird. Behandelt man dagegen das Bild mit Jodkaliumlösung, so werden die geschützten Stellen braun durch ausgeschiedenes Jod. Diesen beiden Typen entsprechend sind zahllose andere Methoden angegeben worden.

Uranverbindungen haben wegen ihres hohen Preises keine erhebliche Anwendung gefunden. Dagegen nimmt die Chromsäure eine sehr wichtige Stelle in der photographischen Praxis ein. Die typische Erscheinung ist die, dass ein Gemenge von Leim und Kaliumbichromat im Licht unlöslich wird. Der chemische Vorgang hierbei ist von J. M. Eder[1]) eingehend untersucht worden; es wird die Chromsäure zu Sesquioxyd reduziert, welches mit Leim eine unlösliche Verbindung bildet. Man kann den Vorgang so benutzen, dass man dem Leim einen Farbstoff zusetzt und das belichtete Bild mit heissem Wasser wäscht; der nichtbelichtete Chromatleim geht in Lösung und die Farbe wird an den entsprechenden Stellen entfernt, während sie an den belichteten Stellen bleibt.

Ferner kann man die belichtete Platte mit kaltem Wasser behandeln, wodurch der nicht belichtete Leim aufquillt. Es entsteht eine Reliefplatte, welche man in Gyps, Guttapercha oder Metall abklatschen und zum Druck verwerten kann. Auch erlangt der unlöslich gewordene Leim die Eigenschaft, fette Druckerschwärze anzunehmen, während der lösliche dieselbe nach dem Behandeln der Platte mit angesäuertem Wasser abstösst. Man kann daher von einer solchen Platte wie von einem lithographischen Steine drucken.

Diese Andeutungen mögen genügen, um von der Mannigfaltigkeit derartiger Methoden ein Bild zu geben. Die wissenschaftliche Ausbeute auf diesem Gebiete ist sehr gering; es fehlt beinahe völlig an Versuchen, gesetzmässige Beziehungen zwischen der Lichtempfindlichkeit und den übrigen Eigenschaften der Stoffe aufzusuchen. Dass derartige Untersuchungen zu interessanten Ergebnissen führen werden, ist aus einigen von Jodin[2]) veröffentlichten Experimenten ersichtlich, wenn dieselben auch die angedeuteten Fragen nur flüchtig streifen. Es ergab sich, dass die Lichtempfindlichkeit von Gemengen aus Eisenchlorid und Oxalsäure um so grösser ist, je verdünnter die Lösung ist. Ein

[1]) J. pr. Ch. (2) 14, 294. 1879.

[2]) A. ch. ph. (5) 27, 426. 1882.

Überschuss von Oxalsäure steigert die Empfindlichkeit, ein Überschuss von Eisenchlorid setzt sie stark herunter, ebenso ein Zusatz von Weinsäure. Der Autor hat nicht untersucht, eine Erklärung für diese Beobachtungen zu finden; auch würde eine solche erst auf viel breiterer experimenteller Grundlage möglich sein. Die Versuche von J. M. Eder[1]) über die Lichtempfindlichkeit verschiedener Eisenoxydsalze ermöglichen noch nicht, ein Urteil über die massgebenden Einflüsse zu gewinnen.

Ausser den genannten Stoffen sind noch zahlreiche andere, namentlich Verbindungen von Schwermetallen, lichtempfindlich. Ich verzichte hier auf die Aufzählung derselben, da eine sehr vollständige Zusammenstellung von J. M. Eder an einem leicht zugänglichen Orte[2]) gegeben ist.

10. **Lichtempfindliche Gase und Dämpfe.** Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Absorption und Emission strahlender Wärme durch Gase beobachtete J. Tyndall eine photochemische Erscheinung besonderer Art.[3]) Als er den durch eine Linse konvergent gemachten Lichtkegel einer elektrischen Bogenlampe durch eine Röhre sandte, welche Dampf von Amylnitrit enthielt, erschien alsbald der Kegel der Strahlen leuchtend; das Amylnitrit wurde zersetzt und die Zersetzungsprodukte schlugen sich in Form eines Nebels nieder. Dies geschah nicht, wenn das Licht vorher durch eine Schicht von flüssigem Amylnitrit gegangen war. Wurde Chlorwasserstoff zu dem Amylnitrit hinzugesetzt, so war das Gemenge viel lichtempfindlicher. Die gleiche Lichtempfindlichkeit zeigen die Dämpfe vieler anderer organischer Stoffe.

Auf die interessanten physikalischen Erscheinungen einzugehen, welche den Vorgang begleiten, ist hier nicht der Ort; die chemischen Prozesse als solche sind von Tyndall nicht studiert worden. Etwas eingehendere Mitteilungen über die letzteren sind von Morren[4]) gemacht worden. Dieser stellte seine Versuche mit dem intensiven Sonnenlichte an, welches ihm unter dem monatelang wolkenfreien Himmel der Provence zu Gebote stand.

Als besonders lichtempfindlich erwies sich das Schwefeldioxyd, welches im Lichte in Schwefel und Schwefeltrioxyd zerfällt:

$$3\,SO^2 = 2\,SO^3 + S.$$

Die Reaktion ist mit Wärmebindung verknüpft, selbst wenn man den Schwefel, welcher zuerst unzweifelhaft gasförmig ausgeschieden

[1]) Wien. Monatsh. I, 755. 1880.

[2]) Neues Handwörterb. d. Chemie, herausgegeben von H. v. Fehling u. C. Hell, Bd. 4, S. 113, 1882. [3]) Tyndall, die Wärme. Braunschweig, 1871. S. 626 ff.

[4]) A. ch. ph. (4) 21, 323. 1870.

wird, als fest in Rechnung bringt; dieselbe beträgt — 56 *K*. Es knüpft sich einiges Interesse an diese Thatsache, da sie sich der Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen anreiht.

11. **Oxydierende und reduzierende Strahlen.** Seiner Gewohnheit gemäss, überall „Polaritäten" zu sehen, hat Ritter, der Entdecker der ultravioletten Strahlen, dem brechbaren Ende des Spektrums reduzierende, dem weniger brechbaren oxydierende Wirkungen zugeschrieben. Die Idee wurde bald als unzulänglich verlassen. Erst 1877 wurde sie wieder von P. Chastaing[1]) aufgenommen, welcher auf Grundlage einer grossen Zahl von Versuchen, die zum Teil sehr zweifelhafter Natur sind, zu folgenden Schlüssen gelangte:

1. Die chemische Wirkung des Spektrums auf binäre Verbindungen und auf Salze ist reduzierend im Violett, oxydierend im Rot; die letztere Wirkung ist die kleinere.

2. Die chemische Wirkung des Spektrums auf organische Verbindungen ist eine oxydierende und nimmt vom Rot bis zum Violett progressiv zu.

3. Die Wirkung auf Gemenge von Salzen und organischen Stoffen ist die Summe der Teilwirkungen.

Gegen diese Sätze lassen sich ernstliche Bedenken erheben und sind auch von H. W. Vogel[2]) erhoben worden. Die reduzierende Wirkung auf Silbersalze erstreckt sich unter Umständen bis in das Ultrarot, wo nach Chastaing Oxydation stattfinden musste. Guajak wird durch violette Strahlen unter Oxydation gebläut, durch rote unter Reduktion gelb gefärbt, entgegengesetzt den Aufstellungen von Chastaing. Ich übergehe eine Reihe weiterer Einwände, da aus allgemeinen Gründen die obengenannten Sätze unhaltbar sind. Die chemischen Änderungen durch das Licht lassen sich nicht einfach unter Oxydation und Reduktion subsummieren, da der Sauerstoff keineswegs überall eine Rolle spielt, und andererseits ist die Annahme, dass die künstliche Scheidung der Stoffe in organische und anorganische, welche aus wesentlich didaktischen Gründen gemacht ist, ein entgegengesetztes photochemisches Verhalten bedingt, unwissenschaftlich. Es wird nicht schwer halten, nachzuweisen, dass sauerstoffreiche organische Stoffe, z. B. Nitroverbindungen, wenn sie lichtempfindlich sind, reduziert werden. Der Vorgang hängt qualitativ nicht von der Farbe des Lichtes, sondern von der chemischen Beschaffenheit des lichtempfindlichen Stoffes ab.

---

[1]) A. ch. ph. (5) 9, 145. 1877.

[2]) Photogr. Mitteil. 15, 45. 1879.

Fünftes Kapitel. Hypothesen zur Photochemie.

1. **Der Strahlungsvorgang.** Um uns auf hypothetischem Wege eine Anschauung über die Vorgänge der photochemischen Zersetzung zu verschaffen,[1] müssen wir auf die eingangs erwähnte und motivierte Äthertheorie zurückgehen. Nach derselben wird die strahlende Energie durch eine Wellenbewegung des Äthers übertragen. Sie geht von wägbaren Stoffen aus, und gelangt wieder an wägbaren Stoffen zur Erscheinung; in dem Zwischenstadium kann sie nicht wahrgenommen werden. Hieraus geht zunächst hervor, dass die wägbare Substanz auf den Äther wirken kann, und dass umgekehrt der Äther den Energiezustand der wägbaren Substanz zu ändern vermag.

Alle Körper senden ununterbrochen durch den Äther Energie aus und empfangen solche, und zwar sind beide Thätigkeiten nach dem von Kirchhoff entdeckten Gesetz (I, 231) proportional. Die Menge der ausgestrahlten Energie nimmt mit der Temperatur zu. Dies hängt von zweierlei Umständen ab. Einerseits nimmt die Amplitude der Ätherschwingungen und damit die Menge der durch eine einzelne Welle übertragenen Energie zu, andererseits entstehen zu den vorhandenen Schwingungen neue, deren Schwingungsdauer und Wellenlänge progressiv kleiner wird. Bei einer Temperatur von 525° haben die schnellsten Schwingungen eine Dauer von etwa 4×10^{-15} Sekunden und beginnen als rotes Licht sichtbar zu werden. Die Erscheinung ist, wie Draper[2]) fand, qualitativ unabhängig von der Beschaffenheit der erhitzten Stoffe, d. h. dieselben senden gleichartig rotes Licht, nur entsprechend ihrem Emissionsvermögen in verschiedener Menge aus.

Steigert man die Temperatur weiter, so treten immer schnellere Schwingungen auf. Das Spektrum des glühenden Stoffes, welches anfänglich nur aus einem roten Streifen bestand, verbreitert sich durch Orange, Gelb, Grün, Blau und Violett. Hier hört die Sichtbarkeit der Strahlen auf, doch steht es ausser Zweifel, dass bei immerfort wachsender Temperatur immerfort neue Strahlen von immer kürzerer Wellenlänge und kleinerer Schwingungsdauer erscheinen.

Wie entstehen nun diese Ätherschwingungen? Nach der vielfach bewährten Hypothese über die molekulare Beschaffenheit der Materie befinden sich sowohl die Molekeln der Körper, wie auch die Atome, aus welchen die Molekeln bestehen, in einem fortwährenden Bewegungszustande, dessen Energie proportional der absoluten Temperatur wächst.

---

[1]) Vgl. Draper, Phil. Mag. (4) 1, 368. 1851.

[2]) Phil. Mag. (3) 30, 347. 1847.

Bei festen Stoffen werden sich diese Bewegungen auf Schwingungen um bestimmte Gleichgewichtslagen beschränken, da bei ihnen keine Diffusion stattfindet.[1]) Diese Bewegungsenergie überträgt sich nun teilweise auf den Äther und zwar so, dass einer bestimmten lebendigen Kraft der Molekularbewegung eine bestimmte Dauer der Ätherschwingungen entspricht. Wie man sich diesen Übertragungsvorgang zu denken hat, ob etwa die Molekularschwingungen den Ätherschwingungen einfach isochron sind, oder ob verwickeltere Verhältnisse stattfinden, entzieht sich einstweilen der Beurteilung.

2. **Die Absorption.** Wenn sich den Schwingungen des Äthers ein Körper in den Weg stellt, so wird ein Teil jener zurückgeworfen werden, ein zweiter Teil durchdringt den Körper und ein dritter wird im Inneren desselben absorbiert und erhöht seine Temperatur oder giebt auf andere Weise seine Energie ab. Die Absorption durch den Körper kann auf sehr verschiedene Arten erfolgen, deren Grenzfälle als die der allgemeinen und der elektiven Absorption bezeichnet werden mögen, d. h. die Absorption kann alle auffallenden Strahlen ohne Unterschied betreffen, oder sich auf einzelne bestimmte Wellenlängen beschränken. Im ersten Falle wird das Resultat eine Erwärmung sein, im zweiten wird man besondere Wirkungen, wie Fluorescenz, Phosphorescenz oder chemische Wandlungen erwarten können.

Die Ursache davon liegt in folgendem. Bei der allgemeinen Absorption verliert ein Teil der Ätherbewegung, unabhängig von seiner Schwingungsdauer, im absorbierenden Körper seine lebendige Kraft (Amplitude) infolge der Bewegungshindernisse, die sich ihm dort entgegenstellen. Findet aber eine elektive Absorption der Wellen statt, d. h. solcher, die eine bestimmte Schwingungsdauer besitzen, so setzt das voraus, dass innerhalb des Körpers der Äther isochrone Schwingungen entweder ausführt, oder doch mit besonderer Leichtigkeit annehmen kann.

Nun haben wir oben gesehen, dass, um dem Äther von Seiten des ponderablen Stoffes derartige Schwingungen mitzuteilen, Temperaturen erforderlich sind, welche sich von 500° über 1500° Grad hinaus erstrecken. Da die Schwingungen der Molekeln und Atome und die des Äthers sich gegenseitig bedingen, so wird, wenn der Äther derartige Schwingungen ausführt, auch der mit ihm in Beziehung stehende wägbare Stoff allmählich einen Zustand annehmen müssen, welcher dem entspricht, in dem er sich bei jenen hohen Temperaturen befindet.

---

[1]) In den Fällen, wo eine solche eintritt, befindet sich der feste Stoff in einem erweichten, also teilweise flüssigen Zustande.

Es muss festgehalten werden, dass der oben geschilderte Vorgang ein intermolekularer ist, der nicht den ganzen Körper ergreift, sondern nur einzelne Teilchen. Durch die elektive Absorption werden also einzelne Molekeln ins Glühen versetzt und zeigen häufig ihren Zustand als Fluorescenz oder Phosphorescenz, auf die hier nicht näher einzugehen ist.

Nun ist es eine allgemeine Erfahrung und entspricht auch der Molekularhypothese, dass der Bestand zusammengesetzter Molekeln mit steigender Temperatur gelockert und endlich zertrümmert wird. Solche Stoffe, deren Zersetzungstemperatur innerhalb der durch die elektive Absorption erzeugten Molekulartemperaturen liegt, sind lichtempfindlich. Sie werden es um so mehr sein, je leichter die Zersetzung stattfindet, je kräftiger die Absorption ist und je schneller die absorbierten Strahlen schwingen.

3. **Anwendungen.** Aus den vorstehenden Betrachtungen erklärt sich, warum auf die meisten lichtempfindlichen Stoffe Strahlen von kleiner Wellenlänge, wie Ultraviolett, Violett und Blau, die stärkste Wirkung üben. Sie entsprechen den höchsten Molekulartemperaturen und bringen daher am leichtesten Zersetzung zu Wege. Insbesondere ist es charakteristisch, dass gerade die durch besonders grosse Empfindlichkeit ausgezeichneten Stoffe, wie Jod- und Bromsilber, Chlorknallgas u. s. w. das Maximum der Wirkung an der Stelle der schnellen Schwingungen haben. Man muss bei der Beurteilung photographierter Spektra im Auge behalten, dass die Energie im Sonnenspektrum nicht gleichförmig verteilt ist, sondern im Violett sehr schnell abnimmt, namentlich, wenn gläserne Prismen und Linsen benutzt werden. Dadurch wird die Wirkung der äussersten Strahlen in hohem Grade beeinträchtigt, und ein Spektrum von konstanter Intensität über das ganze Gebiet würde das photographische Maximum erheblich weiter nach der Seite der kurzen Wellen zeigen, ja vielleicht in manchen Fällen eine regelmässige Zunahme mit zunehmender Schwingungszahl.

Die von Bunsen und Roscoe so eingehend studierten Eigenschaften des Chlorknallgases erhalten durch die entwickelte Hypothese ihre anschauliche Erklärung. Das Licht, welches vom Chlor absorbiert wird, bringt einzelne Molekeln der Zersetzungstemperatur nahe, und ermöglicht die Verbindung der Atome mit dem Wasserstoff. Zur Übertragung der Schwingungsenergie des Äthers auf die wägbare Masse der Molekeln ist Zeit erforderlich, bis eine zur Trennung der Atome genügende Arbeit geleistet ist: das ist der Vorgang der photochemischen Induktion.

Eine Bemerkung erfordert die von jenen Forschern beobachtete Einflusslosigkeit der Belichtung der unvermischten Gase (S. 432). Nach

der oben auseinandergesetzten Hypothese müsste auch in freiem Chlor eine ähnliche vorbereitende Wirkung stattfinden.

Die Autoren ziehen aus ihrem Versuche den Schluss, dass ein derartiger Einfluss nicht stattfindet, doch scheint mir die Folgerung nicht bindend zu sein. Nach der Belichtung hatten die gemengten Gase die Wasserschicht im Bestrahlungsgefäss zu durchdringen, und es ist nicht unmöglich, dass hierbei das Chlor die aufgenommene Energie wieder eingebüsst hat. Es wäre eben noch zu beweisen gewesen, dass Chlorknallgas, welches das Induktionsmaximum erreicht hat, es auch behält, wenn es durch Wasser geleitet wird. Bei der grossen Empfindlichkeit des isolierten Chlorknallgases gegen Einflüsse aller Art ist es nicht unwahrscheinlich, dass in der That das Durchdringen der Wasserschicht den Induktionszustand aufheben kann.

Es mögen hier die Versuche von E. Budde über das Verhalten des Chlors im Licht erwähnt werden. Derselbe hatte zunächst[1]) festgestellt, dass Chlor sich im Licht ausdehnt. Von den beiden gleichen Kugeln eines Leslieschen Differentialthermometers war die eine mit Chlor, die andere mit Luft gefüllt;[2]) wurde dieser Apparat dem Licht ausgesetzt, so verschob sich der Index nach der Seite der Luft. Budde erwog auf Grundlage dieses Ergebnisses die Möglichkeit, dass durch das Licht die Chlormolekeln sich in freie Atome verwandeln, und dass dies die Ursache der Ausdehnung sei. Spätere Versuche[3]) lehrten ihn, dass das Chlor sehr viel stärker als die Luft sich in den Lichtstrahlen erwärmt, und deshalb sich ausdehnt. Doch ist in hohem Grade bemerkenswert, dass diese Erwärmung keineswegs im roten oder gelben Licht eintritt, sondern in demselben Gebiet der blauen und violetten Strahlen, in welchem die chemische Wirkung auf Chlorknallgas und Chlorwasser stattfindet. Aus diesem Grunde ist die Annahme, dass ein Teil der absorbierten Energie wenn auch nicht die Spaltung, so doch wenigstens die Lockeruug der Chlormolekeln bewerkstelligt, immerhin noch ganz berechtigt.

4. **Sensibilatoren.** Die früher erwähnte Wirkung jodbindender Stoffe auf eine Jodsilberschicht, durch welche die Lichtempfindlichkeit der letzteren in charakteristischer Weise gesteigert wird, lässt sich gleichfalls anschaulich erklären. Eine chemische Zersetzung erfolgt um so leichter, je stärker die durch den Zersetzungsvorgang zu befriedigen-

---

[1]) Pogg. 144, 213. 1871.

[2]) Es ist merkwürdig, dass Favre und Silbermann, welche denselben Versuch gemacht haben (A. ch. ph. (3) 37, 499), keine Ausdehnung des Chlors fanden, obwohl sie darnach suchten.

[3]) Pogg. Erg. VI, 477, 1873.

den Affinitäten sind. Bei Gegenwart solcher Stoffe, die zum Jod eine grosse Verwandtschaft haben, wird die Höhe der molekularen Energie, die zur Zerlegung führt, um so geringer sein können, je energischer sich diese Verwandtschaft bethätigt. Messende Versuche, um diese Beziehung zahlenmässig darzustellen, liegen noch nicht vor, doch liessen sich solche leicht, z. B. mit Ferrioxalat bei Gegenwart verschiedener Säuren ausführen.

Schwieriger zu erklären ist die Wirkung der optischen Sensibilatoren (S. 429). Man könnte annehmen, dass zunächst Teilchen des Farbstoffes in „molekulare Gluth" geraten und diesen Zustand auf die unmittelbar angrenzenden Jodsilbermolekeln übertragen. Auch wäre es denkbar, dass gleichzeitig ein chemischer Vorgang stattfindet, indem die Molekeln des Farbstoffs zerfallen und einzelne freigewordene Anteile im nascierenden Zustande eine Reduktionswirkung auf die benachbarten Silbermolekeln ausüben. Die letztere Anschauung würde namentlich verständlich machen, warum die Wirkung der optischen Sensibilatoren nicht allein von ihrer Farbe, sondern in ausgeprägter, wenn auch noch nicht ursächlich erkannter Weise von ihrer chemischen Beschaffenheit abhängt.

5. **Die Energieänderung beim photochemischen Vorgang.** Es ist schon in den einleitenden Bemerkungen erwähnt worden, dass die unter dem Einflusse des Lichtes verlaufenden chemischen Vorgänge zwar meist Energie entbinden, dass aber einige von ihnen, wie die Kohlenstoffassimilation in den Pflanzen und die Zerlegung des Chlorsilbers, auch unter Energieaufnahme erfolgen. Nach den eben dargelegten Betrachtungen erscheint der letztere Fall als der normale. Durch die Lichtwirkung wird unter allen Umständen in erster Linie eine Arbeit geleistet, durch welche die Atome aus den mittleren Gleichgewichtslagen, die sie bis dahin eingenommen hatten, entfernt und in andere Lagen gebracht werden. Ob die Atome in diesen neuen Lagen beharren, oder sich von ihnen aus unter Wärmeentwicklung in ganz neuer Weise anordnen, ist ganz sekundär und hat mit dem Wesen der Lichtwirkung nichts zu thun.

Man begeht häufig den Irrtum, den Zustand der Atome solcher Verbindungen, die sich leicht und unter Wärmeentwicklung in andere verwandeln, den eines l a b i l e n Gleichgewichts zu nennen. Aber Chlorknallgas, oder gar gewöhnliches Knallgas befindet sich keineswegs in einem Zustande, zu dessen Änderung der geringste Einfluss genügt, wie der Begriff des labilen Gleichgewichts es verlangt. Vielmehr vertragen diese Stoffe ziemlich starke Temperaturerhöhungen, ohne sich zu än-

dern, und erst wenn diese ein gewisses Mass überschreiten, setzen sich die betroffenen Molekeln zu Chlorwasserstoff, resp. Wasser um. Dass die dabei freiwerdende Wärme genügt, um unter Umständen an den Nachbarteilchen dieselbe Arbeit zu leisten, und so die Verbindung der gesamten Masse zu veranlassen, ändert nichts an der Notwendigkeit der Arbeitsleistung überhaupt.

Das Gleichgewicht solcher Stoffe ist also keineswegs ein labiles, sondern ein stabiles. Aber es sind ausser dem vorhandenen stabilen Gleichgewicht noch andere Anordnungen der Atome möglich, welche gleichfalls stabil sind, und wenn die Atome ihre erste Gleichgewichtslage um ein Bestimmtes überschritten haben, kann die zweite Anordnung Platz greifen. Man kann sich die Verhältnisse unter dem Bilde eines parallelepipedischen Blockes veranschaulichen. Steht derselbe auf seiner Stirnfläche, so befindet er sich im stabilen Gleichgewicht, denn nach einer geringen Verrückung nimmt er seine frühere Lage wieder ein, wenn man ihn frei lässt. Überschreitet aber die Verrückung ein gewisses Mass, so fällt er auf die Seite und nimmt eine zweite Gleichgewichtslage ein. Dabei kann die gesamte Energieänderung sowohl positiv wie negativ sein, je nach dem der Schwerpunkt in der zweiten Lage tiefer oder höher ist, als in der ersten; in jedem Falle aber ist ein Arbeitsaufwand erforderlich, um ihn aus dem stabilen Gleichgewicht in das labile (wo er auf der Kante steht) zu bringen, und alsdann giebt er bis zur Annahme des zweiten stabilen Gleichgewichts wiederum eine bestimmte Arbeitsmenge aus.

Die photochemische Wirkung besteht nun eben darin, die Molekeln aus der einen stabilen Lage, die sie einnehmen, in eine labile zu bringen, so dass sie sich in die zweite stabile begeben können; welches Zeichen dabei die Gesamtänderung der Energie hat, kommt nicht in Betracht, da jedenfalls zunächst den Atomen Energie zugeführt werden muss.

Auf diese Weise wird es auch erklärlich, dass man photochemische Intensitäten mit Chlorknallgas messen kann. Befände sich dieses wirklich in einem labilen Gleichgewichte, so müsste die geringste Lichtwirkung sofort sämtliches Gas in Chlorwasserstoff verwandeln. Ist aber eine vorgängige Arbeit erforderlich, um das Chlor in einen verbindungsfähigen Zustand zu bringen, d. h. aus seinem stabilen Gleichgewicht zu entfernen, so muss die Menge der Salzsäure, die sich bilden kann, notwendig der aufgewendeten Arbeit, dem Produkt aus Intensität und Dauer der Lichtwirkung, proportional sein, wie es der Versuch thatsächlich gezeigt hat.

Drittes Buch.

Elektrochemie.

Erstes Kapitel. Allgemeine Grundlagen.

1. **Die Umwandlung chemischer Energie in elektrische.** Ein Stab von völlig reinem Zink wird von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, ebensowenig ein solcher von Platin. Taucht man aber gleichzeitig einen Zink- und einen Platinstab in verdünnte Schwefelsäure, und bringt die herausragenden Enden entweder unmittelbar, oder mit Hilfe eines metallischen Drathes in Verbindung, so beginnt ein chemischer Vorgang. Das Zink löst sich zu Zinksulfat auf, indem es aus der Schwefelsäure den Wasserstoff verdrängt, dieser aber entwickelt sich nicht an dem Orte, wo die Wechselwirkung zwischen Zink und Schwefelsäure erfolgt, sondern er erscheint am Platin. Gleichzeitig hat der verbindende Drath besondere Eigenschaften angenommen; hält man ihn einer Magnetnadel parallel, so wird diese aus ihrer Lage abgelenkt, und trennt man ihn an einer Stelle und setzt die Enden auf Lakmuspapier, das mit der Lösung eines Salzes (z. B. Chlornatrium) angefeuchtet ist, so entsteht unter dem einen Ende ein blauer, unter dem anderen ein roter Fleck; endlich erwärmt sich der Drath. Alle diese Erscheinungen hören auf, wenn man eines der Metalle aus der Flüssigkeit entfernt.

Diese Erscheinungen zeigen, dass der chemische Vorgang zwischen Zink und Schwefelsäure bei der beschriebenen Anordnung Wirkungen an Orten hervorbringen kann, wo er nicht stattfindet. Es muss daher die chemische Energie in eine andere Energieform übergegangen sein, welche fähig ist, sich durch Metalle und Flüssigkeiten fortzubewegen, und welche mechanische, chemische und thermische Arbeit an beliebigen Orten ihrer Bahn leisten kann.

Die einzige Veränderung in den Eigenschaften der drei beteiligten Stoffe, des Zinks, der Schwefelsäure und des Platins, welche man hier

hat erkennen können, ist die, dass die beiden Metalle sich elektrisch geladen haben. Verbindet man das Platin mit einem empfindlichen Elektroskop, während man das Zink ableitet, so erweist es sich positiv elektrisch; das Zink ist umgekehrt negativ elektrisch. Dieser Zustand lässt sich nicht durch Verbindung beider Metalle mittelst eines Leiters der Elektrizität beseitigen, solange dieselben sich in der Flüssigkeit befinden, während wie bekannt zwei isolierte Metallstücke, welche man entgegengesetzt elektrisch geladen hat, bei ihrer Verbindung durch ein Metall ihre elektrische Verschiedenheit alsbald ausgleichen.

Es besteht also in der beschriebenen Anordnung eine Ursache, welche beständig eine elektrische Verschiedenheit zwischen beiden Metallen erhält. Verbindet man sie durch einen Leiter der Elektrizität, so wird die Verschiedenheit sich sofort auszugleichen beginnen und es erfolgt eine elektrische Entladung durch den Leiter. Diese ist aber nicht einmalig, wie eine Entladung statischer Elektrizität, sondern andauernd, indem in demselben Masse, wie die Ausgleichung durch den Drath erfolgt, der elektrische Unterschied an beiden Metallen sich immer wieder erneuert. Das Resultat ist ein Vorgang in dem aus der Schwefelsäure, den beiden Metallen und dem Verbindungsdrath gebildeten Kreise, welchen man einen elektrischen oder galvanischen Strom nennt.

Dieser elektrische Strom ist mit dem chemischen Vorgang in engstem Zusammenhange. Verhindert man seine Entstehung durch Entfernung des Leiters zwischen Platin und Zink, so hört in demselben Augenblicke die Wasserstoffentwicklung am Platin, d. h. der chemische Prozess auf. An diesen zeitlichen Zusammenhang schliesst sich ein kausaler. Damit ein elektrischer Strom andauert, ist Arbeit oder allgemein Energie erforderlich; die einzige Quelle derselben aber ist der chemische Vorgang zwischen Zink und Schwefelsäure. Man ist daher berechtigt zu sagen, dass bei der beschriebenen Anordnung chemische Energie sich in elektrische verwandelt.

2. **Die Äquivalenzbeziehung.** Von Joule, welcher die Beziehung zwischen mechanischer Energie und Wärme messend festgestellt hat, rühren auch die ersten Nachweise her, dass wenn durch einen chemischen Vorgang elektrische Energie erzeugt wird, eine entsprechende Menge chemischer Energie verschwindet, die nicht mehr z. B. als Wärme zum Vorschein kommt.

Sehr eingehend hat J. P. Favre[1]) sich mit dem Nachweise be-

[1]) A. ch. ph. (3) 40, 293. 1854.

schäftigt, dass die Gesamtsumme der chemischen Energie für denselben Vorgang stets den gleichen Wert hat, unabhängig davon, ob man einen Teil derselben in elektrische verwandelt oder nicht.

Er stellte einen Apparat, wie er oben beschrieben wurde, aus Zink und Platin in verdünnter Schwefelsäure zusammen und brachte dies galvanische Element in ein Kalorimeter. Wenn beide Metalle durch dünne Platindräthe von verschiedener Länge, die sich ausserhalb des Kalorimeters befanden, verbunden wurden, so fand die chemische Wirkung zwischen Zink und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung statt. Gleichzeitig erwärmte sich das galvanische Element und auf 1 g entwickelten Wasserstoff zeigte das Kalorimeter 131, 117, 104, 90 und 84 *K*, als nach einander immer längere Platindräthe eingeschaltet wurden. Die Wärmeentwicklung bei der unmittelbaren Auflösung des Zinks in Schwefelsäure, ohne elektrischen Strom, beträgt 181 *K*; es ist somit ein Drittel bis über die Hälfte der chemischen Energie nicht wie gewöhnlich als Wärme erschienen. — Als aber diese Versuche so wiederholt wurden, dass der eingeschaltete Platindrath gleichfalls sich im Kalorimeter befand, erwies sich die gesamte Wärmeentwicklung als konstant, sie betrug 181, 182, 182, 180 und 181 *K*.

Durch den galvanischen Strom ist also ein von der Beschaffenheit des Drathes abhängiger Teil der chemischen Energie, statt sich an der Stelle der Einwirkung zu zeigen, in den Drath übergeführt worden und hat sich in demselben in Wärme verwandelt. Die Gesamtmenge der Energie ist, dem ersten Hauptsatze gemäss, für die gleiche Zustandsänderung stets dieselbe und von der Verteilung der einzelnen Anteile unabhängig.

3. **Äussere Arbeitsleistung.** Diese Konstanz der Gesamtwirkung findet, wie zu erwarten steht, nicht nur statt, wenn die elektrische Energie in Wärme übergeht, sondern auch, wenn sie wieder chemische oder mechanische Arbeit leistet. Während ein Äquivalent Zink in der verdünnten Schwefelsäure des Smeeschen Elements 188·0 *K* gab,[1]) entwickelte es bei eingeschaltetem Voltameter nur 117·7 *K*. Die Verbindungswärme des dabei zerlegten Wassers[2]) beträgt aber 68·9 *K*, so dass die Summe 186·6 *K* dem oben gefundenen Wert 188·0 genügend nahe kommt. Ein Voltameter mit Kupfervitriol gab 127·3 *K*, während die Wärme, welche zur Trennung des Kupfersulfats in Sauerstoff, Schwefelsäure und Kupfer erforderlich ist, 59·2 *K* ausmacht; die Summe ist

---

[1]) Favre, C. r. 39, 1213. 1854.

[2]) Dasselbe beträgt $^1/_6$ Äquivalent, da 6 Elemente zur Wasserzersetzung benutzt wurden.

186·5 *K*. Als Kupfervitriol zwischen Kupferelektroden zerlegt wurde, wobei keine chemische Arbeit zu leisten war, betrug die Wärmeentwicklung wieder 187·0 *K*.

Als Favre[1]) den Strom durch einen elektromagnetischen Motor gehen liess, welcher gleichfalls in einem Calorimeter untergebracht war, so wurde dieselbe Wärmemenge, 186·6 *K*, entwickelt, wenn der Motor sich drehte, ohne Arbeit zu leisten. Als derselbe aber ein Gewicht hob, wurden nur 183·7 *K* erhalten; der Unterschied war zu mechanischer Arbeit, die im vorliegenden Falle 131 Kilogrammeter betrug, verbraucht worden. Da 42355 Grammcentimeter gleich einer kleinen Calorie, also 42·4 Kilogrammeter $= 1\,K$ sind, so entsprechen der Arbeit von 131 Kgm 3·1 *K*, wodurch die Gesamtwärme wieder auf 186·8 *K*, entsprechend den früher gefundenen Zahlen steigt.

4. **Das Faradaysche Gesetz.** Nach dem bereits früher (I, 545) mitgeteilten Gesetz von Faraday findet die Bewegung der Elektrizität durch zersetzbare Leiter so statt, dass der Transport einer bestimmten Elektrizitätsmenge an den Transport einer proportionalen Menge der elektrolytischen Bestandteile oder Jons gebunden ist; bei verschiedenen Elektrolyten stehen die Gewichtsmengen der Jonen, durch welche gleiche Elektrizitätsmengen transportiert werden, im Verhältnis der chemischen Äquivalentgewichte. Die Elektrizität verhält sich,[2]) als wäre sie in gleich grosse Atome geteilt, von denen je eines an jeder Valenz der Jonen haftet, mit welchen sie wandert.

Die Gültigkeit dieses Gesetzes war zunächst für den Fall einer elektrochemischen Zersetzung durch irgend welche, auf den Elektrolyt einwirkende Stromkraft dargelegt worden. Sie geht indessen weiter, da alle Bewegung der Elektrizität in zersetzbaren Leitern demselben unterworfen ist. Gehen wir auf den oben besprochenen Fall eines aus Zink und Platin in verdünnter Schwefelsäure bestehenden galvanischen Elements zurück, so wird durch die Wanderung von 1 g Wasserstoff zum Platin eine ganz bestimmte Menge Elektrizität befördert. Diese ist aber völlig unabhängig von der Natur des zersetzbaren Leiters, sowie von der des sich auflösenden Metalles. Ob also Zink in Schwefelsäure, oder Eisen in Salzsäure, oder Aluminium in Kalilauge den Strom hervorbringt, die Menge Elektrizität, welche bei der Auflösung von einem Äquivalent des Metalls (32·7 g Zink, 28 g Eisen, 9 g Aluminium) in Bewegung gesetzt wird, ist stets dieselbe.

---

[1]) C. r. 45, 57. 1857.

[2]) Helmholtz, Math. u. naturw. Mitt. d. Berl. Ak. 11, 377. 1883.

Dies Ergebnis, welches eine unmittelbare Schlussfolgerung aus dem Faradayschen Gesetze ist, hat durch die Messungen von B. Renault[1]) eine umfassende Bestätigung erfahren. Es wurde ein galvanisches Element aus Zink in Kochsalz und Platin in Chlorwasserstoff, beide getrennt durch ein poröses Gefäss, zusammengestellt und daneben ein anderes, in welchem das zu untersuchende Metall in einer passenden Lösung mit Platin kombiniert war. Der Strom jedes Elements ging durch je einen Drath eines Differentialgalvanometers, und durch passendes Eintauchen oder Herausziehen des Zinks konnte der Strom des Zink-Platinelements so reguliert werden, dass das Differentialgalvanometer keine Ablenkung zeigte. Unter diesen Bedingungen gehen durch jeden Galvanometerdrath in gleichen Zeiten gleiche Elektrizitätsmengen, und der Versuch ergab, dass alsdann die aufgelösten Metallmengen im Verhältnis der elektrochemischen Äquivalente standen. So wurde gefunden, dass z. B. auf 1·545 g Wismut sich 0·720 g Zink lösten. Die Atomgewichte verhalten sich wie 208:65·4, die Äquivalentgewichte wie $\frac{1}{3}208:\frac{1}{2}65 \cdot 4 = 2 \cdot 12$, während die Metallmengen im Verhältnis 2·14 stehen. Auf 0·375 Quecksilber lösten sich 0·123 Zink. Das Verhältnis ist 3·05, das der Äquivalente gleichfalls 3·05. Für diesen Versuch war Cyankalium als angreifende Flüssigkeit benutzt worden; wendet man verdünnte Salpetersäure an, so löst sich das Quecksilber als Oxydul. Das Verhältnis der Metalle ergab sich 5·206 : 0·858 = 6·06, während das der Äquivalente hier 6·10 ist.

5. **Elektrochemische Äquivalente.** Eine gegebene Quecksilbermenge kann, wie aus den eben angeführten Versuchen hervorgeht, je nach Umständen verschiedene Elektrizitätsmengen frei werden lassen, welche im Verhältnis 1 : 2 stehen. Es kommt hierbei, wie schon früher (I, 549) betont wurde, auf die Anzahl der wirkenden Valenzen an, indem jeder Valenz die Einheit der Elektrizitätsmenge oder ein „elektrisches Atom" entspricht. Wenn Quecksilber in Cyanid, $Hg(CN)^2$ übergeht, so werden zwei Valenzen von einem Atom Quecksilber bethätigt; geht es in Merkuronitrat, $HgNO^3$ oder $Hg^2(NO^3)^2$ über, so wird von einem Atom Quecksilber nur eine Valenz (oder zwei von zwei Atomen) bethätigt. Renault giebt (l. c.) eine ganze Reihe von Beispielen für dies Verhalten. So ist das elektrochemische Äquivalent des Kupfers in verdünnter Salzsäure 63·3 (Zink = 32·7), denn es bildet sich Chlorür, Cu^2Cl^2, während es in verdünnter Salpetersäure 31·7 beträgt, da Cupri-

[1]) A. ch. ph. (4) 11, 137. 1867.

nitrat entsteht. Dazwischen giebt es eine ganze Menge Lösungsmittel, mit denen zwischenliegende Zahlen erhalten werden, indem gleichzeitig ein Teil des Metalls in eine Cupro-, ein anderer in eine Cupriverbindung übergeht.

Zinn wirkt mit Vorliebe zweiwertig mit dem Äquivalent 59, so in verdünntem Königswasser, in Ammoniumzinnchlorid, sogar in einer angesäuerten Lösung von Kaliumbichromat. In alkalischen Polysulfiden, durch welche es in SnS^2 übergeht, sowie in salpeterhaltiger Kalilauge zeigt es aber das Äquivalent 29·5 und verhält sich vierwertig. Eisen geht unter allen Umständen in das Oxydulsalz über und zeigt sich elektrochemisch nur zweiwertig. Aluminium, Gold, Arsen, Antimon, Wismut verhalten sich dreiwertig. Tellur hat in Salzsäure das Äquivalent 62·6, in Salpetersäure, Phosphorsäure, Ätznatron u. s. w. 31·3; im ersten Falle wirkt es zweiwertig, im zweiten vierwertig. Thallium zeigte ausschliesslich das Äquivalent 204, es wirkt einwertig.

6. **Die Gesetze von Ohm und Joule.** Ohm hat den Satz aufgestellt, dass die Menge der in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt eines Leiters in einem geschlossenen Stromkreise tretender Elektrizität der elektromotorischen Kraft direkt und dem Widerstande des Leiters umgekehrt proportional ist. Nennt man die erste Grösse die Intensität des Stromes J und bezeichnet man den Widerstand mit R, so lautet Ohms Gesetz $J = \frac{E}{R}$ und $E = JR$.

Der Name Widerstand drückt die Eigenschaft des Leiters aus, vermöge deren er elektrische Energie verbraucht, um sie in Wärme umzusetzen. Mam kann sich den Vorgang am besten unter der Form eines Reibungswiderstandes denken; die Elektrizität verhält sich wie eine Flüssigkeit, welche durch eine kapillare Röhre gepresst wird; die elektromotorische Kraft entspricht dem Druck, dessen Arbeit keine entsprechende Geschwindigkeit der Wassermasse erzeugt, sondern in Wärme übergeht.

Die Arbeit W, welche in einem Leiter vom Widerstande R durch einen Strom von der Intensität J geleistet wird, tritt in Form von Wärme auf und Joule hat[1]) gefunden, dass diese in der Zeiteinheit proportional dem Widerstande, und proportional dem Quadrat der Intensität ist. Der Satz ist später wiederholt Gegenstand der Prüfung gewesen und hat sich stets als richtig bewährt, wie

[1]) Phil. Mag. (3) 19, 260. 1841.

von Becquerel,[1] Lenz,[2] Botto[3] und anderen festgestellt wurde. Es gilt in gleicher Weise für metallische Leiter wie für Elektrolyte. Letzteres ist gleichfalls von Joule und Becquerel festgestellt, und in neuester Zeit von H. Jahn[4] mit verfeinerten Hilfsmitteln von neuem erwiesen worden.

Wählt man die Masseinheiten so, dass der Faktor des Jouleschen Gesetzes gleich Eins wird, so lautet es

$$W = J^2 R$$

oder, da $E = J R \qquad W = E J$

d. h. die Wärmeentwicklung ist gleich dem Produkt von elektromotorischer Kraft und Intensität.

Da die Intensität die in der Zeiteinheit durch den Leiter gehende Elektrizitätsmenge ist, und die Wärmeentwicklung W sich gleichfalls auf die Zeiteinheit bezieht, so folgt, dass das Produkt einer elektromotorischen Kraft und einer Elektrizitätsmenge einer Wärme, also allgemein einer Energiemenge äquivalent ist.

Derselbe Satz wird alsbald auf anderer Grundlage abgeleitet werden. Setzt man ihn voraus, so kann man aus dem Ohmschen Gesetze das von Joule ableiten, indem man beiderseits mit J multipliziert und für die Energiegrösse $E J$ die äquivalente Wärmemenge W setzt. Man kann natürlich auch umgekehrt aus dem Jouleschen Gesetz das von Ohm ableiten; beide Gesetze bedingen sich gegenseitig.

7. **Bemerkungen.** Das Joulesche Gesetz gilt ebenso für jeden Teil des Stromkreises, wie für den ganzen Kreis. Daraus ergeben sich einige Beziehungen, die man beachten muss. Nach der Formel $W = J^2 R$ ist die Wärmeentwicklung proportional dem Widerstande, nach der gleichbedeutenden Formel $W = E J$ erscheint sie unabhängig von demselben, und nach der ebenfalls identischen Beziehung $W = \frac{E^2}{R}$ ist sie umgekehrt proportional dem Widerstande. Der Unterschied rührt daher, dass man in den verschiedenen Fällen verschiedene Dinge konstant setzt. Ganz unabhängig von der ganzen elektromotorischen Kraft wird in einem Teile des Stromkreises, der den Widerstand R hat, dieselbe Wärmemenge entwickelt, wenn die gleiche Intensität des Stromes vorhanden ist, d. h. wenn gleichviel Elektrizität durch den Leiter geführt wird; hat derselbe den doppelten Widerstand, so entsteht zweimal so

[1] A. ch. ph. (3) 9, 21. 1843. [2] Pogg. 61, 18. 1844.
[3] Archives de l'Electr. 5, 1845, cit. aus Wied. Elektr. II, 388.
[4] Wied. 25, 49. 1885.

viel Wärme. Dazu ist nur erforderlich, dass an beiden Enden des Drathes stets ein gleicher Potentialunterschied herrsche. Ist die elektromotorische Kraft im Stromkreise sehr gross, so muss neben R noch viel anderer Widerstand eingeschaltet werden, um die Potentialdifferenz an den Enden auf den erforderlichen Wert zu bringen; ist sie kleiner, so muss R einen entsprechend grösseren Bruchteil des Gesamtwiderstandes bilden. Wenn dagegen die elektromotorische Kraft unverändert bleibt, so bedingt ein grösserer Widerstand eine entsprechend geringere Stromintensität, und die Wärmeentwicklung nimmt mit steigendem Widerstande ab.

8. **Das Potential.** Die vorstehenden Betrachtungen stützen sich ausschliesslich auf die bei elektrischen Strömen beobachteten Thatsachen. Dieselben Ergebnisse lassen sich auch aus den elektrostatischen Thatsachen gewinnen, und da von diesen aus sich gleichzeitig ein mechanisches Mass elektrischer Wirkungen ergiebt, so sollen die Grundzüge der entsprechenden Theorie hier gleichfalls eine Stelle finden.

Nach den Untersuchungen Coulombs ist die statische Wirkung zweier Elektrizitätsmengen dem Produkte derselben und dem umgekehrten Quadrat ihres Abstandes proportional.

Man denke sich nun zwei Elektrizitätsmengen Q und q in zwei Punkten, deren Abstand zunächst unbegrenzt gross sei. Statt die Elektrizitätsmengen in Punkten konzentriert zu denken, kann man sie auch gleichförmig über Kugeln verteilt denken, die um jene Punkte beschrieben sind, denn die Theorie lehrt, dass bei jeder nach dem umgekehrten Quadrat der Entfernung wirkenden Kraft die Wirkung des gleichförmig auf oder in einer Kugel verteilten Agens ebenso gross ist, als befände sich dasselbe im Mittelpunkt konzentriert.

Die Kraft f, mit welcher sich die beiden Elektrizitätsmengen Q und q abstossen, hat den Wert $f = -\frac{Qq}{s^2}$; das negative Zeichen besagt, dass die Kraft entgegengesetzt der Kraftrichtung wirkt, also eine Abstossung ist. Für $s = \infty$ wird $f = o$. Nun werde q genähert. Die Arbeit, welche dazu erforderlich ist, ist das Produkt der Kraft mit dem zurückgelegten Wege und hat den Wert $\int_{\infty}^{s_1} f\,ds$, wo s_1 die endliche Entfernung von q ist, bis zu der Q herangerückt wurde. Wird als Wert für die Kraft der obige Ausdruck eingesetzt, so ist die Arbeit $W = -\int_{\infty}^{s_1} \frac{Qq}{s^2}\,ds$

oder integriert $W = \frac{Qq}{s_1}$. Man nennt die Funktion $\frac{Q}{s}$, mit welcher die Elektrizitätsmenge q multipliziert werden muss, um die zur Heranbringung derselben aus unendlicher Entfernung erforderliche Arbeit zu geben, das Potential von Q auf q und bezeichnet sie mit V. Ihr negativer Differenzialquotient nach s giebt die Kraft, mit welcher Q auf die in s befindliche Einheit der Elektrizität einwirkt; befindet sich dort die Menge q, so ist die Kraft $f = - q \frac{dV}{ds}$. Da die Wirkungen der elektrischen Mengen sich einfach superponieren, so ist das Potential mehrerer Elektrizitätsmengen Q_1 Q_2 .... gleich der Summe $\frac{Q_1}{s_1} + \frac{Q_2}{s_2} + \frac{Q_3}{s_3} + \ldots = \Sigma \frac{Q}{s}$, und wenn die Elektrizität im Raume kontinuierlich verteilt ist, $\int \frac{dQ}{s}$, wobei die Integration über alle vorhandenen Elektrizitätsmengen zu erstrecken ist.

Eine Elektrizitätsmenge ist also für sich ebensowenig einer Energiegrösse äquivalent, wie eine Wassermenge oder ein Volum, sondern erst ihr Produkt mit einem Potential, oder allgemeiner, mit einem Potentialunterschiede. Sind die Arbeiten für die Heranschaffung der Elektrizitätsmenge m aus der Unendlichkeit in die Entfernungen s_1 und s_2 respektive $\frac{Qq}{s_1}$ und $\frac{Qq}{s_2}$ oder $q V_1$ und $q V_2$, so folgt die Arbeit für die Bewegung der Menge q von s_1 nach s_2 gleich $q (V_2 - V_1)$.

9. **Elektrische Ströme.** Da das Potential eine Funktion der Elektrizitätsmengen und Entfernungen ist, so wird im Allgemeinen um jede Anordnung der ersteren durch einen Punkt, dessen Potential V ist, eine geschlossene Fläche gelegt werden können, deren sämtliche Punkte dasselbe Potential V haben. Bei einer elektrisch geladenen Kugel z. B. ist diese Fläche eine konzentrische Kugel. Auf einer solchen Fläche befindet sich die Elektrizität im Gleichgewicht, denn es gilt für dieselbe nach der Voraussetzung die Gleichung $V = \text{konst.}$; folglich ist $\frac{dV}{ds} = 0$, d. h. es wirkt in der Fläche keine Kraft.

Herrscht dagegen an verschiedenen Stellen des Leiters ein verschiedenes Potential, so geht die Elektrizität von den Stellen mit höherem Potential zu solchen mit niederem. In Folge dessen wird ein Potentialunterschied häufig eine elektromotorische Kraft genannt, und wir führen die Bezeichnung ein: $E = V_2 - V_1$. Eine elektromotorische Kraft,

multipliziert mit einer Elektrizitätsmenge, giebt eine Arbeits- oder Energiegrösse.

Wird in einem kreisförmig geschlossenen Leiter an einer Stelle durch irgend eine Ursache eine beständige Potentialdifferenz bewirkt, so wird dadurch die Elektrizität in beständiger Bewegung gehalten und es entsteht ein elektrischer Strom. Die elektrischen Ströme, welche beim Eintauchen verschiedener Metalle in bestimmte Flüssigkeiten und Verbinden jener durch einen Leiter entstehen, haben eine solche Ursache. Es lässt sich elektrometrisch ein Sprung des Potentials zwischen der Flüssigkeit und dem Metall erweisen. Die Arbeit, welche erforderlich ist, um die zu bewegende Elektrizität auf das erforderliche Potential zu bringen, wird in diesem Falle durch den chemischen Vorgang geleistet.

10. **Graphische Darstellung.** Man kann die Verhältnisse des Potentials in einem ungeschlossenen oder geschlossenen System von Leitern in sehr bequemer Weise veranschaulichen, wenn man die linearen Dimensionen des Leiters als Abscissen, die Potentialwerte in den verschiedenen Punkten derselben als Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems darstellt.

Da auf jedem Leiter, in dessen Erstreckung keine elektromotorische Kraft thätig ist, das vorhandene Potential an allen Stellen denselben Wert hat, so wird ein solcher durch eine Parallele zur Abscissenaxe dargestellt werden. Ist dagegen an einer Stelle eine elektromotorische Kraft vorhanden, so erhält man eine gebrochene Linie (Fig. 28), wo V_1 V_2 den Potentialsprung darstellt.

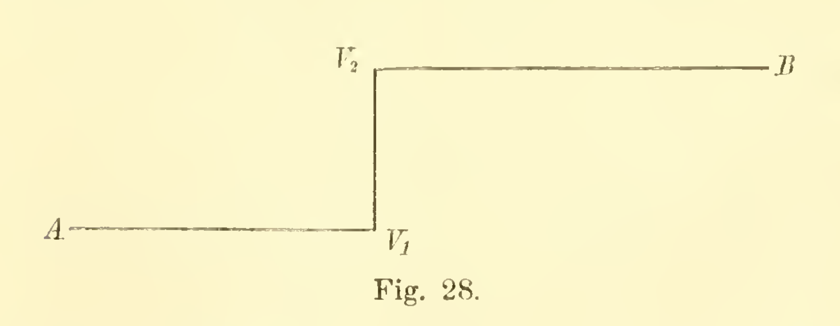


Fig. 28.

Die Figur bezieht sich auf den Fall, dass der Leiter isoliert ist. Verbindet man die Enden A und B, so zwingt man sie, gleiches Potential anzunehmen. Nun kann auf den Strecken AV_1

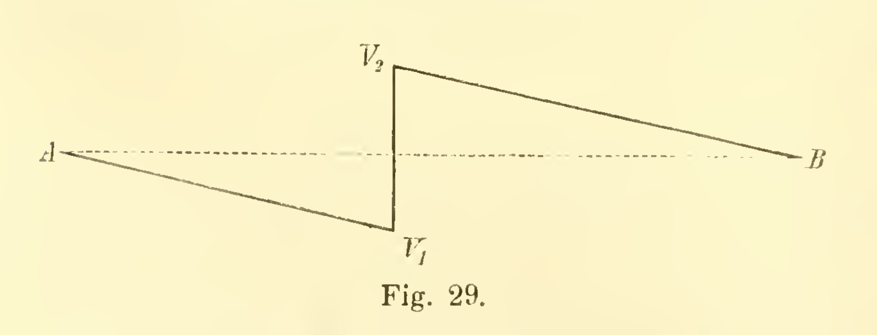


Fig. 29.

und V_2 B nicht mehr konstantes Potential herrschen, da A und B in gleicher Höhe liegen müssen, und die nun eintretenden Verhältnisse des stationären Stromes werden durch die Fig. 29 dargestellt.

Bestehen die Leiter AV_1 und V_2 B aus Stücken verschiedenen Widerstandes, so sind die entsprechenden Potentiallinien keine Geraden mehr. Die zugehörigen Formen lassen sich leicht finden, wenn man beachtet, dass gleichen Bruchteilen des Gesamtwiderstandes gleiche Änderungen des Potentials entsprechen.

Eine weitere Hilfe für die Anschauung ist der Vergleich von elektrischen mit Wasserströmen, und von Potential- mit Niveauunterschieden. Die Analogie ist sehr weitgehend, nur muss man beachten, dass die Elektrizität des Stromes keine lebendige Kraft besitzt. Man hat sich daher den elektrischen Strom nicht sowohl unter dem Bilde eines Flusses, sondern besser unter dem einer Rohrleitung mit sehr grossem Reibungskoeffizienten vorzustellen.

11. **Absolute Einheiten.**[1]) Um elektrische Energiegrössen auf anderweitig gemessene beziehen zu können, drückt man zweckmässig alle in denselben Einheiten aus. Als solche dienen die Masseneinheit, das Gramm, die Längeneinheit, das Centimeter, und die Zeiteinheit, die Sekunde.

Alle messbaren Grössen der Physik lassen sich in letzter Instanz auf diese drei Einheiten zurückführen und werden durch Produkte derselben dargestellt. Man nennt die Funktion von Masse, Länge und Zeit, durch welche eine Grösse ausgedrückt wird, die Dimension derselben und kann diese allgemein durch ein Produkt $M^p L^q T^r$ darstellen, wo p, q und r einfache rationale Werte haben.

So ist eine Geschwindigkeit v gleich der Länge, über welche der betrachtete Punkt geht, dividiert durch die Zeit, welche er dazu braucht. Die Dimension der Geschwindigkeit ist daher

$$[v] = \left[\frac{L}{T}\right] = [L\,T^{-1}]$$

wo die eckigen Klammern bedeuten, dass die Dimensionen gemeint sind.

Eine Beschleunigung als die Änderung einer Geschwindigkeit in der Zeit, $j = \frac{v}{t}$, hat die Dimension

$$[j] = [L\,T^{-2}].$$

---

[1]) Benutzt wurde namentlich A. Serpieri, Abs. Maasse, deutsch von Reichenbach. Wien, 1885.

Eine Kraft F ist die Beschleunigung einer Masse, Mj, und hat daher die Dimension

$$[F] = [M\,L\,T^{-2}].$$

Eine Arbeit L ist das Produkt aus Kraft und Weg und hat die Dimension

$$[L] = [M\,L^2\,T^{-2}].$$

Dieselbe Dimension hat naturgemäss die lebendige Kraft, $\frac{m}{2}v^2$, und im Allgemeinen die Energie. Man wird also auch einer Wärmemenge W, welche einer mechanischen Energie äquivalent ist, dieselbe Dimension

$$[W] = [M\,L^2\,T^{-2}]$$

zuerteilen müssen. Desgleichen muss eine elektrische Energie, das Produkt aus einer elektromotorischen Kraft e und einer Elektrizitätsmenge q, dieselbe Dimension haben

$$[e \cdot q] = [M\,L^2\,T^{-2}].$$

Um z. B. dass gebräuchliche Wärmemass in absolute Einheiten zu übertragen, erinnern wir uns, dass eine kleine Kalorie gleich der mechanischen Arbeit von 42355 Gramm-Centimeter ist, d. h. gleich der Arbeit, 42355 g der Schwere entgegen um 1 cm zu heben. Die Intensität der Schwere beträgt in absoluten Einheiten 980·5 (I, 132), so dass der Wert einer kleinen Kalorie in mechanischen Einheiten abgerundet 41530000 ausmacht. Es ist also

$$1 \text{ cal.} = 4153 \times 10^4 \text{ cm.g.s.}$$

$$1\,K = 4153 \times 10^6 \text{ cm.g.s.}$$

12. **Elektrostatisches System.** Die Grössen der Elektrizitätslehre können je nach den Wirkungen, welche man in Betracht zieht, verschieden definiert, und auf absolute Einheiten bezogen werden. Insbesondere sind zwei Systeme in Gebrauch, von denen sich das eine auf die Wechselwirkung elektrisch geladener Körper, das andere auf die Wechselwirkung zwischen elektrischen Strömen und Magneten stützt.

Zwei Körper von verschwindend kleinen Dimensionen, welche mit irgend welchen Elektrizitätsmengen q_1 und q_2 geladen sind, stossen sich, wenn ihre Entfernung d ist, mit einer Kraft F ab, welche nach dem Gesetz von Coulomb gegeben ist durch

$$F = c \cdot \frac{q_1\,q_2}{d^2}$$

wo c eine Konstante ist. Bestimmt man q_1 und q_2 so, dass $c = 1$ ist, so ist, wenn $F = d = 1$ und $q_1 = q_2$ gesetzt wird, die Einheit der Elektrizitätsmenge aus der elektrostatischen Abstossung bestimmt. Man nennt das auf diese Einheit bezogene System absoluter Masse in der Elektrizitätslehre das elektrostatische System. Die Einheit der Elektrizitätsmenge ist darnach die Menge, welche eine ihr gleiche Menge in der Entfernung von 1 cm mit der Einheit der Kraft abstösst, d. h. einer mit derselben verbundenen Masse eines Gramms in einer Sekunde eine Geschwindigkeit von 1 cm erteilen würde. Die Dimension einer Elektrizitätsmenge ergiebt sich aus der obigen Gleichung $F = \frac{q^2}{d^2}$ oder $q = d\sqrt{F}$, da d eine Länge und F eine Kraft ist, zu $[q] = [L^{\frac{2}{3}} M^{\frac{1}{2}} T^{-1}]$.

Das Potential ist (S. 466) eine Elektrizitätsmenge, dividiert durch eine Entfernung; es hat somit die Dimension

$$[e] = [L^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} T^{-1}].$$

Multipliziert man ein Potential, d. h. eine elektromotorische Kraft mit einer Elektrizitätsmenge, so hat das Produkt die Dimension $[LMT^{-2}]$, welches die einer Arbeit oder einer lebendigen Kraft, allgemein einer Energiegrösse ist (S. 470).

Eine Stromstärke i ist eine Elektrizitätsmenge, dividiert durch die Zeit, während welcher sie einen gegebenen Querschnitt durchfliesst; die Dimension des Quotienten ist

$$[i] = [L^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} T^{-2}].$$

Ein Widerstand r ist nach dem Ohmschen Gesetz definiert durch $i = \frac{e}{r}$, also $r = \frac{e}{i}$. Setzt man die entsprechenden Werte ein, so erhält man für die Dimension des Widerstandes $[r] = [L^{-1} T]$. Für den reciproken Wert des Widerstandes oder die Leitfähigkeit λ erhält man die Dimension $[\lambda] = [L T^{-1}]$, welche die einer Geschwindigkeit ist.

13. **Elektromagnetisches System.** Für zwei magnetische Massen gilt, wie bekannt, dasselbe Anziehungs- und Abstossungsgesetz, wie für elektrische Massen. Bezeichnen wir erstere mit μ, so hat μ in Bezug auf das erwähnte Gesetz dieselbe Dimension, wie q in Bezug auf das Coulombsche Gesetz. Wir haben also

$$[\mu] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{2}{3}} T^{-1}].$$

Wenn ein elektrischer Strom in der Nähe eines Magnetpoles vorbeigeht, so übt er auf diesen eine Kraft aus, welche ihn senkrecht zu der durch das Stromelement und den Pol gelegten Ebene fortzu-

schieben sucht. Diese Kraft ist proportional der Stromstärke i, proportional der Länge der Strombahn, jedes Element derselben dividiert durch das Quadrat der Entfernung vom Pol, $\frac{ds}{l^2}$, und endlich proportional der Menge des Magnetismus μ in dem Pole. Es ist also

$$F = \frac{i \mu ds}{l^2}.$$

Nun ist ds eine Länge; μ hat nach dem oben Gesagten die Dimension $[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}]$ und F als Kraft die Dimension $[M L T^{-2}]$. Daraus ergiebt sich für die Intensität die Dimension

$$[J] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}].$$

Hier und in der Folge sollen die auf die elektromagnetische Einheit bezogenen Grössen mit grossen Buchstaben zum Unterschiede von den elektrostatischen geschrieben werden.

Eine Intensität ist aber eine Elektrizitätsmenge, dividiert durch eine Zeit. Eine Elektrizitätsmenge erhält daher die Dimension

$$[Q] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}].$$

Da ferner nach dem Jouleschen Gesetz die in einem Leiter vom Widerstande R entwickelte Wärme proportional $J^2 Rt$ ist, so hat dies Produkt die Dimension einer Energie; führt man die Dimension der Intensität J ein, so folgt

$$[R] = [L T^{-1}].$$

Der Widerstand erscheint hier als eine Geschwindigkeit, während er im elektrostatischen System der reciproke Wert einer Geschwindigkeit ist.

Endlich folgt aus dem Ohmschen Gesetze $E = JR$ die Dimension der elektromotorischen Kraft

$$[E] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}].$$

14. **Praktische Einheiten.** Die auf Gramm, Centimeter und Sekunde bezogenen elektromagnetischen Einheiten sind für die Anwendung unbequem, weil sie entweder viel zu gross oder viel zu klein sind. Führt man aber statt des Centimeters den 10^9 fachen Wert (welcher dem Erdquadrant nahe gleich ist), und statt des Gramms den 10^{-11} fachen Wert ein, so gelangt man zu bequemen Einheiten, welche für den praktischen Gebrauch verwendet werden können.

Die praktische Widerstandseinheit, gleich 10^9 absoluten Einheiten, wie aus der Dimension LT^{-1} hervorgeht, hat den Namen **Ohm** erhalten. Nach den übereinstimmenden Messungen verschiedener Physiker wird dieser Widerstand dargestellt durch einen Quecksilberfaden von 1 mm² Querschnitt und 106·0 cm Länge bei 0°; er ist also um 6 Prozent grösser, als die Siemenssche Widerstandseinheit (I, 534).

Die praktische Einheit der elektromotorischen Kraft ist **Volt** genannt worden. Sie ist $10^{\frac{1}{2}\cdot 11} \times 10^{\frac{3}{2}\cdot(-9)} = 10^8$ mal so gross, wie die absolute.

Die elektromotorische Kraft eines Daniellschen Elements beträgt etwa 1·1 Volt, die eines nach L. Clark 1·435 Volt.

Die praktische Einheit der Stromstärke ist definiert durch das Verhältnis $\frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}}$. Sie ist **Ampère** genannt worden, und ist zehnmal kleiner als die absolute Einheit, wie man leicht aus den Dimensionen ersieht.

Endlich ist die Elektrizitätsmenge, welche mit dem Strom von 1 Ampère in einer Sekunde durch einen Querschnitt fliesst, **Coulomb** genannt worden. Sie ist gleichfalls ein Zehntel der absoluten Einheit.

Geht 1 Ampère während einer Sekunde durch einen Widerstand von 1 Ohm, so wird nach dem Jouleschen Gesetz die Wärmeentwicklung J^2R, d. h. 10^7 absolute Einheiten. In gewöhnlichem Wärmemass beträgt dies (S. 470) 0·241 cal. oder 0·00241 *K*.

15. **Elektrochemische Beziehungen.** Dieselbe Elektrizitätsmenge bedarf zum Durchgang durch verschiedene Elektrolyte chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Jonen. Es muss daher die Frage aufgeworfen werden, in welcher Beziehung die oben definierte Einheit der Elektrizitätsmenge, das Coulomb, zu den chemischen Äquivalentgewichten steht.

Durch Versuche von Kohlrausch und Rayleigh ist festgestellt worden, dass ein Coulomb durch 0·001118 g Silber transportiert wird. Aus dem Atomgewicht des Silbers, 107·04 g, folgt, dass mit einem Gramm-Äquivalent der verschiedenen Jonen $\frac{107\cdot 94}{0\cdot 001118} = 96540$ Coulombs oder 9654 absolute elektromagnetische Einheiten wandern. Umgekehrt scheidet ein Coulomb (oder ein Ampère in einer Sekunde) 0·00001036 Gramm-Äquivalente eines beliebigen Jons aus.

Man kann daraus berechnen, wie gross die elektromotorische Kraft in einem Daniellschen Element sein müsste, wenn die gesamte chemische

Energie desselben in Stromarbeit überginge. Der chemische Vorgang besteht in der Verdrängung von Kupfer durch Zink im gelösten Sulfat; er entwickelt auf ein Äquivalent berechnet, 250 *K*. Die Stromarbeit ist gleich dem Produkt von elektromotorischer Kraft und Elektrizitätsmenge, letztere aber beträgt für ein Äquivalent Zink 9654 absolute Einheiten, wie eben gezeigt wurde. Andererseits sind 250 *K* gleich $250 \times 4153 \times 10^6 = 1038 \times 10^9$ absoluten Einheiten. Dividiert man die Elektrizitätsmenge in die Energiemenge, so erhält man für die elektromotorische Kraft

$$E = \frac{1038 \times 10^9}{9654} = 1 \cdot 075 \times 10^8 \text{ cm.g.s.}$$

Da 10^8 absolute Einheiten gleich 1 Volt sind, so ergiebt sich, dass die elektromotorische Kraft eines Daniellschen Elements, wenn die gesamte Wärmeentwicklung geradeauf zu Stromarbeit verbraucht würde, 1·075 Volt betragen müsste. Thatsächlich ist sie annähernd so gross gefunden worden.

Zweites Kapitel. Elektromotorische Kräfte.

1. **Metallische Leiter.** Nur wenn an den Enden eines metallischen Leiters von durchweg gleichartiger Beschaffenheit ein Potentialunterschied von konstanter Höhe erhalten wird, stellt sich über demselben ein gleichförmiges und stetiges Gefälle des Potentials her, indem die Energie der strömenden Elektrizität sich an allen Stellen der Strombahn proportional dem Widerstande und dem Quadrat der Stromstärke in Wärme umsetzt.

Anders wird es, wenn die Strombahn aus mehreren Stücken verschiedener Leiter besteht. Alsdann zeigen sich neben den Wärmewirkungen, die dem Jouleschen Gesetz entsprechen, noch andere an den Berührungsstellen der verschiedenen Leiter, welche bald positiv, bald negativ sind und sich nicht der zweiten, sondern der ersten Potenz der Stromstärke proportional zeigen. Dieselben ändern ihr Zeichen in das entgegengesetzte um, wenn man die Stromrichtung umkehrt.

Diese Erscheinungen heissen nach ihrem Entdecker die Peltierschen.[1]) Sie zeigen, dass an den Berührungsstellen verschiedener Leiter

[1]) Peltier, A. ch. ph. 56, 371. 1834.

beim Durchgange des Stromes Energie verbraucht oder freigemacht wird; ob das eine oder das andere geschieht, hängt von dem Sinne des Durchganges ab.

Ein elektrischer Strom leistet oder verbraucht Energie nur, wenn das Potential der Elektrizität fällt oder steigt. Diese an die Berührungsstelle verschiedener Leiter gebundene Energieänderung beweist demnach, dass an den betreffenden Stellen Potentialsprünge vorhanden sind.[1]) An solchen Stellen, wo die Elektrizität während des Strömens einen plötzlichen Abfall des Potentials erfährt, muss eine der durchgegangenen Elektrizitätsmenge sowie dem Potentialunterschiede proportionale Wärmemenge frei werden, dem Energieverlust des Stromes entsprechend. Umgekehrt muss an den Stellen wo das Potential von niederem zu höherem Niveau ansteigt eine Energiemenge verbraucht werden, welche durch die gleichen Beziehungen gemessen wird. Kehrt man den Strom um, so verändern die Potentialsprünge an den verschiedenen Berührungsstellen in Bezug auf die Stromrichtung ihr Zeichen, und demgemäss muss die Wärmetönung ihr Zeichen ändern.

Zwei verschiedene Leiter befinden sich also, wenn sie einander berühren, nicht auf gleichem Potential, sondern dasselbe ändert sich sprungweise an der Berührungsstelle. Daher müssen zwei ungeladene Leiter, wenn sie mit einander in Berührung gebracht werden, entgegengesetzte elektrische Ladungen annehmen. Das ist die Erscheinung der Kontaktelektrizität.

Die kontaktelektrischen Unterschiede zwischen Metallen müssen von der Beschaffenheit sein, dass in einem geschlossenen Kreise von lauter Leitern erster Klasse die Summe der Potentialunterschiede gleich Null ist. Denn wäre sie es nicht, so müsste ein beständiger elektrischer Strom durch den Kreis gehen, welcher an einzelnen Berührungsstellen eine Erwärmung, an anderen eine Abkühlung hervorrufen würde. Ist die Temperatur des Ringes ursprünglich an allen Stellen gleich, so würden dadurch einzelne Stellen freiwillig wärmer oder kälter werden, d. h. die Wärme würde freiwillig von niederer auf höhere Temperatur gehen, was dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie widerspricht.

Anders verhält es sich dagegen, wenn von vornherein die Temperatur des Ringes an verschiedenen Stellen verschieden ist. Alsdann ist ein elektrischer Strom sehr wohl möglich, doch muss er so gerichtet sein, dass an den wärmeren Berührungsstellen Wärme verbraucht, und

---

[1]) Edlund, Pogg. 137, 474. 1869.

an den kälteren welche entwickelt wird, entsprechend der allgemeinen Tendenz der Wärme, solche Vorgänge zu verursachen, durch welche vorhandene Temperaturunterschiede ausgeglichen werden. Die hierher gehörigen Erscheinungen sind von Seebeck entdeckt und thermoelektrische genannt worden.

2. **Die Spannungsreihe.** Das Gesetz, nach welchem in einem geschlossenen Kreise von Leitern erster Klasse die Summe aller Potentialunterschiede gleich Null sein muss, heisst das Gesetz der Spannungsreihe. Es ist notwendig und ausreichend zur Erfüllung dieses Gesetzes, dass die Summe aller Potentialunterschiede an den Berührungsstellen einer Reihe verschiedener Metalle gleich ist dem Potentialunterschied an einer Berührungsstelle der beiden äussersten Metalle. Ist nun f(a, b) der Potentialunterschied der Metalle a und b, so lautet der obige Satz

$$f(a, m) = f(a, b) + f(b, c) + f(c, d) + \dots f(r, l) + f(l, m).$$

Ferner ist $f(a, b) = -f(b, a)$, wie ohne Weiteres einleuchtet, da der Potentialsprung vom ersten zum zweiten Metall gleich und entgegengesetzt dem vom zweiten zum ersten Metall ist. Beiden Bedingungen genügt nur die Funktion $f(a, b) = \alpha - \beta$, wo α und β Potentiale der einzelnen Metalle sind. Dadurch wird

$$\alpha - \mu = (\alpha - \beta) + (\beta - \gamma) + (\gamma - \delta) + \dots + (\varkappa - \lambda) + (\lambda - \mu).$$

Ein System metallischer Leiter verhält sich demnach so, dass jedes Metall, unabhängig von allen anderen, ein bestimmtes Potential annimmt.

Nun ist es freilich ebensowenig möglich, absolute Potentialwerte zu messen, wie absolute Energiewerte. Der gewonnene Satz wird deshalb die Form annehmen, dass in Bezug auf das willkürlich gleich Null gesetzte Potential irgend eines Metalles alle anderen mit ihm mittelbar oder unmittelbar in leitender Beziehung stehenden Metalle bestimmte, nur von ihrer Natur abhängige Potentialwerte annehmen.

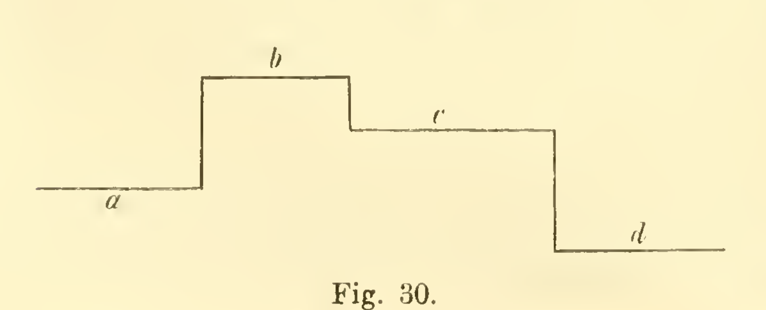


Fig. 30.

In der oben angegebenen graphischen Darstellung wird eine Kette verschiedener Metalle Potentialverhältnisse zeigen, wie sie etwa in Fig. 30 angedeutet sind; die nachstehende Fig. 31 giebt eine andere Anordnung

derselben Metalle wieder, die man erhält, wenn man jedes Potentialniveau in unveränderter Höhe auf die neue Stelle überträgt. Die Abscissenaxe, welcher das Potential Null entspricht, kann dabei jede beliebige Lage haben.

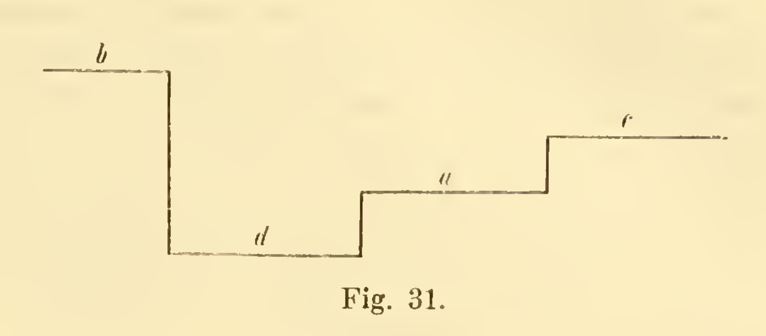


Fig. 31.

3. Experimentelle Bestimmung der Potentialunterschiede zwischen Metallen. Zur Ermittelung der an der Berührungsstelle der Metalle auftretenden Potentialunterschiede sind die gebräuchlichen galvanometrischen und elektrometrischen Messmethoden unbrauchbar. Die ersteren deshalb, weil in Folge des Spannungsgesetzes die fraglichen Potentialdifferenzen in einem metallischen Kreise, welcher das Galvanometer enthält, niemals einen Strom erzeugen können. Die elektrometrischen Methoden lassen sich gleichfalls nicht anwenden, weil es noch kein Elektrometer giebt, welches ausschliesslich mit reinen Metallkontakten funktioniert; bei allen bisher gebrauchten Anordnungen bethätigen sich wenigstens noch Berührungen zwischen Metallen und Luft, und die Annahme, dass zwischen beiden kein Potentialunterschied bestehe, ist nicht nur zweifelhaft, sondern positiv unrichtig.

Die einzige zur Zeit bekannte Methode ist das eingangs erwähnte, auf Messungen der Peltierschen Wirkung beruhende Verfahren. Für den vorliegenden Zweck ist es zuerst von Edlund[1]) angewendet worden. Die Versuchsanordnung ist die folgende.

Durch die Axe eines geschlossenen Hohlcylinders von Kupfer wurde ein aus zwei Metallen zusammengesetzter Drath luftdicht geführt, dessen Lötstelle sich in der Mitte des Cylinders befand. An einer Bodenfläche befand sich ein Rohransatz mit Hahn, an dem sich eine Glasröhre von etwa 0·25 cm innerem Durchmesser unter 5° Neigung gegen die Horizontale befand. Das Ende derselben war durch einen Gummischlauch mit einem senkrecht verstellbaren Gefäss verbunden, welches verdünnten Alkohol enthielt.

Die ganze Vorrichtung stellte ein empfindliches Luftthermometer dar. Wird im Inneren desselben Wärme erzeugt oder verbraucht, so

[1]) Pogg. 140, 435. 1870.

macht sich das an einer entsprechenden Verschiebung der Indexflüssigkeit geltend.

Wenn nun ein Strom von der konstanten Stärke J durch den Drath geht, so wird in diesem eine Wärmemenge $J^2 R$ in Folge des Jouleschen Gesetzes entwickelt. Dazu kommt die Peltiersche Wärme, welche der Intensität proportional ist; sie habe den Wert p J. Geht der Strom zuerst in dem Sinne durch die Lötstelle, dass in derselben Wärme entwickelt wird, so ist also die gesamte Wärmeentwicklung $W_1 = J^2 R + p J$. Wenn nun der Strom umgekehrt wird, so bleibt die Joulesche Wärme unverändert, die Peltiersche dagegen wechselt ihr Zeichen und die Gesamtwärme ist $W_2 = J^2 R - p J$. Somit ist $W_1 - W_2 = 2 p J$.

Demgemäss wurde ein konstanter Strom zunächst in einer Richtung durch den Apparat geleitet. Nach einiger Zeit stellte sich der Index konstant ein, indem die in jedem Augenblicke zugeführte Wärme gerade durch Strahlung wieder aus dem Apparate austrat. Wurde nun die Stromrichtung umgekehrt, so stellte sich der Index anders ein, weil die in jedem Augenblicke entwickelte Wärme um den doppelten Peltier-Effekt von der früheren verschieden ist; der Unterschied beider Einstellungen ist das Mass der Peltierschen Wirkung. Durch wiederholtes Kommutieren konnten mehrere Ablesungen gemacht werden, welche einen zuverlässigen Mittelwert ergaben.

Indem verschiedene Metallkombinationen in den Apparat eingesetzt wurden, konnten vergleichbare Werte für ihre Peltier-Effekte, und somit für ihre Potentialunterschiede ermittelt werden. Die Ergebnisse sind

Wismut-Kupfer	141·3
Neusilber-Kupfer	56·5
Platin-Kupfer	7·37
Kupfer-Eisen	17·8
Kupfer-Silber	unmerklich.
Kupfer-Zink	unmerklich.

Diese Spannungsreihe der Metalle ist ganz und gar verschieden von der gewöhnlich so genannten, welche die Potentialunterschiede der Metalle, welche durch dünne Schichten atmosphärischer Luft getrennt sind, wiedergiebt. Die letztere hat eben ihre eigene, sehr bedeutende Potentialdifferenz, und was man früher als Potentialunterschiede zwischen zwei Metallen a und b angesehen hatte, ist die Summe der drei Differenzen a — Luft, Luft — b und b — a.

In einer späteren Arbeit hat Edlund[1]) zwei der vorbeschriebenen

[1]) Pogg. 141, 404 und 534. 1871.

Vorrichtungen, welche mit gleichen Metallpaaren ausgestattet waren, durch eine lange Indexröhre in Verbindung gesetzt, und den Strom gleichzeitig durch beide Drathpaare geleitet. Dadurch wurde sowohl der Einfluss der äusseren Druckschwankungen, wie auch der der Jouleschen Wärme eliminiert, und es blieb nur der Ausschlag infolge der Peltier-Wirkung übrig. Die nachstehende Tabelle giebt die Ergebnisse für die mit Kupfer kombinierten Metalle

Eisen	131·0
Cadmium	6·9
Zink	0·34
Silber	1·29
Gold	14·8
Blei	22·2
Zinn	24·7
Aluminium	30·8
Platin	45·0
Palladium	96·2
Wismut	783

Die elektromotorischen Kräfte, welche diesen Wärmewirkungen entsprechen, sind gering. Sie sind von Le Roux[1]) durch calorimetrische Messungen ermittelt worden und betragen gegen Kupfer in Volts für

Antimon	— 0·0060	V
Eisen	— 0·0031	„
Cadmium	— 0·00061	„
Zink	— 0·00044	„
Wismut	+ 0·024	„

Die fraglichen Potentialunterschiede betragen also im äussersten Falle $\frac{1}{40}$ Volt und sonst nur wenige Millivolts. Sie reichen daher bei weitem nicht aus, die grossen Potentialunterschiede galvanischer Elemente, welche aus verschiedenen Metallen und Flüssigkeiten kombiniert werden, zu erklären. Die elektromotorischen Kräfte der galvanischen Elemente müssen also hauptsächlich an der Berührungsstelle zwischen Metallen und Flüssigkeiten ihren Sitz haben, da es zahlreiche wirksame Kombinationen giebt, welche aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit bestehen. Bei solchen Ketten, in denen verschiedene Flüssigkeiten wirksam sind, können noch elektromotorische Kräfte zwischen denselben in Betracht kommen.

4. **Scheinbare Potentialunterschiede der Metalle.** Die Methode nach welcher man früher die Kontaktelektrizität zwischen verschiedenen

[1]) A. ch. ph. (4) 10, 243. 1867.

Metallen nachzuweisen und zu messen versuchte, beruhen alle, wie erwähnt, auf der Voraussetzung, dass zwischen den Metallen und der umgebenden Luft keine Potentialdifferenz besteht. Die typische Form der Messungen ist von R. Kohlrausch [1]) angegeben.

Zwei ebene Platten von verschiedenem Metall werden einander auf eine bestimmte geringe Entfernung genähert und dann leitend verbunden. Infolge ihrer Potentialdifferenz häufen sich an den nahestehenden parallelen Oberflächen proportionale Elektrizitätsmengen an. Durch die Kondensatorwirkung des Systems wird der bestimmte Potentialunterschied erst nach Ansammlung relativ bedeutender Mengen freier Elektrizität erreicht. Hebt man jetzt die leitende Verbindung beider Platten auf und entfernt diese von einander, so lässt sich die in jeder angesammelte Elektrizitätsmenge leicht messen.

Nach derselben Methode mit einigen Abänderungen haben später zahlreiche andere Forscher gearbeitet, so Hankel, Gerland, Thomson, Clifton, Ayrton und Perry, Pellat und Andere. Eine zweckmässige Modifikation ist von W. Thomson zuerst angegeben worden; nach derselben bringt man die eine Platte durch Verbindung mit einem anderweitigen Stromkreise auf ein solches Potential, dass das der anderen Platte nach dem Abheben Null ist; man wird dadurch von der Veränderlichkeit des Kondensators ganz unabhängig.

Eine ebenfalls von W. Thomson [2]) herrührende Versuchsanordnung ist prinzipiell nicht, wenn auch sehr in der Form von der erwähnten verschieden. Zwei Halbringe aus Zink und Kupferblech sind einerseits verlötet, andererseits lassen sie einen schmalen Spalt b (Fig. 32) zwischen sich; über beiden schwebt möglichst nahe eine um den Mittelpunkt des Ringes drehbare Metallplatte in Biskuitform, wie bei einem Thomsonschen Quadrantelektrometer. Ladet man die Aluminiumnadel negativ, so wendet sie sich zum Zink, ladet man sie positiv, so dreht sie sich dem Kupfer zu.

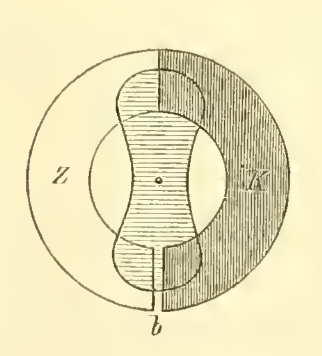


Fig. 32.

In allen Fällen erhält man durch derartige Messungen, wie erwähnt, die Summe dreier Potentialunterschiede, indem zu dem der beiden Metalle noch die beiden Unterschiede Metall — Luft kommen. Dass diese nicht Null sind, wie früher allgemein an-

[1]) Pogg. 88, 472. 1853.

[2]) Proc. Manch. Soc. 2, 176. 1862 cit. aus Wied. Elekt. I, 190.

genommen wurde, und jetzt noch vielfach angenommen zu werden scheint, geht aus den Versuchen von J. Brown[1]) hervor, welcher den Thomsonschen Ringversuch wiederholte, während er den Apparat mit verschiedenen Gasen füllte. Es ergaben sich nicht nur Änderungen im Werte, sondern sogar solche im Zeichen des Ausschlages; ein Doppelring aus Kupfer und Eisen zeigte letzteres in Luft positiv und Kupfer negativ, während in Schwefelwasserstoff Kupfer positiv und Eisen negativ wurde.

Aus dieser Thatsache, sowie aus dem vollen Widerspruch, in welchem Edlunds Messungen zu den Ergebnissen der Kondensatormessungen stehen, geht definitiv hervor, dass das, was man meist bisher als Potentialunterschiede von Metallen ansah, diese Bedeutung nicht hat. Die Potentialunterschiede der Metalle sind äusserst klein und übersteigen meist nicht einige Tausendstel Volt.

5. **Potentialunterschiede zweier Metalle in einer Flüssigkeit.** Wenn zwei verschiedene Metalle in eine elektrolytische Flüssigkeit getaucht werden, so erweisen sie sich im Allgemeinen als auf verschiedenem Potential stehend. Die vorhandene Potentialdifferenz ist die Summe der zwischen den beiden Metallen und der Flüssigkeit und der zwischen den Metallen selbst auftretenden Differenzen. Da die letztere meist sehr klein ist, so kommen wesentlich nur die beiden ersten in Betracht.

Bei der Berührung zwischen Leitern erster und zweiter Ordnung ist im Allgemeinen das Spannungsgesetz nicht erfüllt und man erhält bei leitender Verbindung der beiden Metalle einen Strom, dessen Energie, wie schon erörtert, durch chemische Vorgänge beschafft wird, welche sich zwischen den Metallen und der Flüssigkeit abspielen. Die beiden Thatsachen bedingen sich gegenseitig: wo chemische Vorgänge ausgeschlossen sind, herrscht das Spannungsgesetz, und wo solche eintreten können, wird es für die Stoffe, welche sich am Vorgang beteiligen, ungiltig.

In einer Weise gilt indessen das Spannungsgesetz auch hier, denn verschiedene Metalle in derselben Flüssigkeit, welche ja auf einander keine chemische Wirkung üben, zeigen sich dem Gesetz der Spannungsreihe unterworfen. Wir besitzen darüber Messungen von Poggendorff;[2]) derselbe tauchte drei Metalle in dieselbe Flüssigkeit und verband je zwei in den drei möglichen Kombinationen. Es ergaben sich beispielsweise folgende Potentialunterschiede (Daniell = 100)

[1]) Phil. Mag. (5) 7, 109. 1879.
[2]) Pogg. 70, 60. 1845.

Verdünnte Schwefelsäure.

Zn — Sn = 40·9, Sn — Cu = 41·0, Summe = 81·9, Zn — Cu = 82.4
Zn — Cu = 83·7, Cu — Ag = 21·4, „ 105·1, Zn — Ag = 105·3
Cd — Bi = 56·8, Bi — Hg = 36·2, „ 93·0, Cd — Hg = 93·6
Fe — Sb = 43·7, Sb — Hg = 34·2, „ 77·9, Fe — Hg = 77·8

Cyankalium.

Zn — Ag = 54·5, Ag — Fe = 42·0, Summe = 96·5, Zn — Fe = 96·7
Zn — Cu = 5·2, Cu — Bi = 81·8, „ 87·0, Zn — Bi = 87·4
Sb — Bi = 22·1, Bi — Pt = 28·4, „ 53·5, Sb — Pt = 49·2

Wie man sieht, ist die Summe der beiden ersten Potentialunterschiede dem Spannungsgesetze gemäss sehr nahe gleich dem dritten. Man sieht auch leicht ein, dass das nicht anders sein kann. Bezeichnet man die drei Metalle mit A, B, C und die Flüssigkeit mit F, so bestehen die beobachteten Potentialunterschiede der Metalle in der Flüssigkeit aus je drei Gliedern; diese sind

für A und B gleich $(A - F) + (F - B) + (B - A)$
„ B „ C „ $(B - F) + (F - C) + (C - B)$
Summe $(A - F) + (F - C) + (C - A)$

während der Potentialunterschied von A und C in der Flüssigkeit den Wert hat

$$(A - F) + (F - C) + (C - A)$$

also identisch mit der obigen Summe ist. Oder mit Worten: da jedes Metall in der Flüssigkeit einen bestimmten Potentialwert annimmt, so muss der Unterschied der Potentiale zweier Metalle gleich gross erhalten werden, von welchem Punkt aus man auch die Höhe beider Potentiale misst, und muss gleich gefunden werden dem unmittelbar gemessenen Potentialunterschied.

Über die elektromotorischen Kräfte beim Kontakt verschiedener Metalle und Flüssigkeiten ist eine ausserordentlich grosse Zahl von Messungen ausgeführt worden. Eine Zusammenstellung derselben findet sich im Lehrbuche von Wiedemann.[1] Derartige „Spannungsreihen“ entsprechen im Allgemeinen dem Grade der Oxydierbarkeit der Metalle; die höchsten negativen Potentialwerte nehmen Kalium und Natrium ein, dann folgen Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Silber, Gold, Platin, Kohle, Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd. Doch ist die Reihenfolge wesentlich von der Natur der Flüssigkeit abhängig. So ist in verdünnter Schwefelsäure Cadmium stark negativ gegen Kupfer, in Schwefelkalium umge-

[1] I, 651 u. ff.

kehrt. In Cyankalium ist Kupfer negativ gegen Zinn, in Kalilauge umgekehrt. Die Beispiele liessen sich noch mannigfach vervielfältigen.

Die Frage, wovon diese Werte abhängen, soll später im Zusammenhange erörtert werden. Unzweifelhaft ist, dass die chemische Beschaffenheit der Stoffe, oder genauer die Natur der zwischen den Metallen und den Flüssigkeiten möglichen und stattfindenden chemischen Vorgänge eine entscheidende Rolle spielt.

6. **Messmethoden.** Die einfachste Methode zur Bestimmung elektromotorischer Kräfte ist, mittelst eines passenden Elektrometers den Potentialunterschied unmittelbar zu messen. Zu diesem Zweck dient am besten irgend eine Form des Thomsenschen Quadrantelektrometers,[1]) dessen Reduktionsfaktor unter den vorliegenden Umständen man durch Messung irgend eines bekannten Potentialunterschiedes, z. B. des eines Clarkschen Normalelementes bestimmt.

Bei einer derartigen Messung muss man indessen der Proportionalität zwischen der elektromotorischen Kraft und dem Skalenausschlag versichert sein, oder die entsprechenden Korrektionen bestimmen. Deshalb kann es vorteilhaft sein, sich einer Nullmethode zu bedienen, indem man den zu messenden Potentialunterschied durch einen gleich

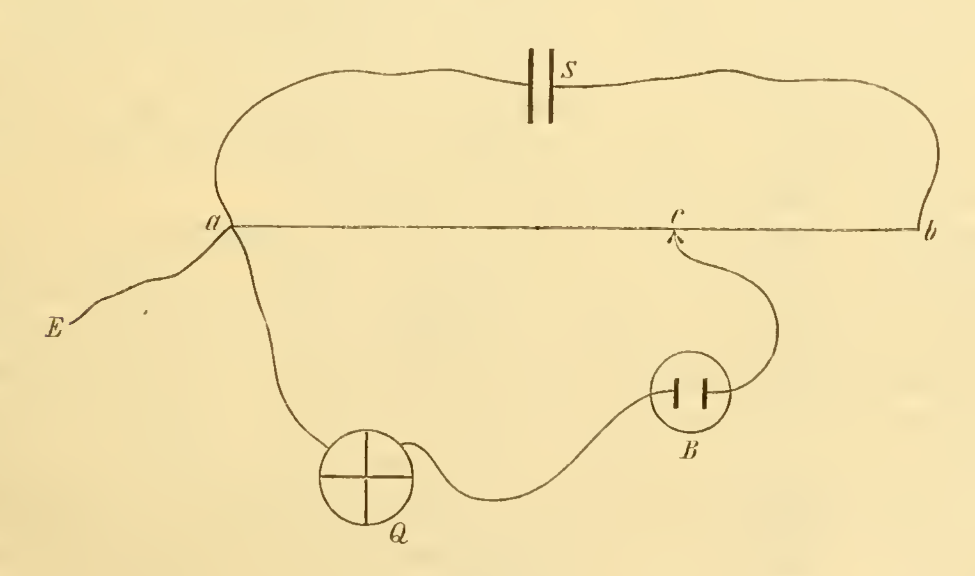


Fig. 33.

grossen entgegengesetzten kompensiert. Wenn man (Fig. 33) eine konstante Säule S durch einen geradlinigen Widerstand a b schliesst und den Punkt a durch Ableitung zur Erde auf das Potential Null bringt, so

[1]) Beschreibungen solcher Instrumente bei Wiedemann, Elektriz. I, 165 u. ff.

hat man über a b ein von Null bis zu einem bestimmten Wert zunehmendes Potential, welches, wenn der Widerstand gleichförmig ist, proportional der Entfernung von a ist. Verbindet man den negativen Pol des Elementes B mit dem Elektrometer Q und bewegt einen mit dem positiven Pol verbundenen Drath längs a b, so wird sich eine Stelle finden, wo das Elektrometer auf Null zurückkehrt. Alsdann wird das Potential in c gleich dem des Elements B sein. Wiederholt man den Versuch mit einem Normalelement, so werden die entsprechenden elektromotorischen Kräfte sich verhalten, wie die Strecken a c und a n des Widerstandes. Man kann die Empfindlichkeit dieser Methode beliebig steigern, indem man zwischen Q und B einen Kondensator einschaltet. Wenn man einen solchen mit einer bestimmten Potentialdifferenz ladet, während seine Platten sich in grosser Nähe befinden (Q muss unterdessen zur Erde abgeleitet sein), und dann die Platten entfernt, so hat die Elektrizität auf den getrennten Platten eine viel grössere Potentialdifferenz, und man kann unkompensierte Reste erkennen, welche beim einfachen Verfahren sich der Beobachtung entziehen. Dadurch kann man andererseits wieder bequemere Elektrometer, wie das von Hankel, verwenden, wenn sie auch unempfindlicher sind.

Verbindet man den positiven Pol des Elements B mit c und den negativen mit a, so findet, wenn der Potentialunterschied gleich ist, kein Strom in dem Kreise a b B a statt. Schaltet man also zwischen aB oder zwischen Bc ein Galvanoskop ein, so liefert die Ruhe der Nadel den Nachweis, wann das Potential ausgeglichen ist. Dies ist die Methode von Poggendorff und Dubois-Reymond.

Statt des Thomsenschen Elektrometers kann man sich eines Lippmannschen Capillarelektrometers[1]) bedienen, welches sehr viel empfindlicher ist, da es noch Bruchteile von Millivolts mit Sicherheit angiebt.

7. **Potentialunterschied zwischen Metall und einer Flüssigkeit.** Die vorbeschriebenen Methoden der Messung elektromotorischer Kräfte geben nur die mehrfach erwähnten Summen dreier Glieder. Das eine Glied, der Potentialunterschied der beiden Metalle, ist nach den Messungen von Le Roux und Edlund bekannt, und kann fast immer ohne weiteres vernachlässigt werden. Die beiden anderen Glieder müssen dagegen meist erhebliche Werte haben, da ihre Unterschiede gross sind, doch hat es bisher keine Methode gegeben, sie einzeln zu messen.

Man könnte daran denken, auf demselben Wege, wie Edlund einzelne Potentialunterschiede an der Grenzfläche zweier Metalle ermittelte,

---

[1]) A. ch. ph. (5) 5, 531. 1875.

auch hier die gewünschten Werte zu beschaffen. Doch zeigt sich hier eine eigentümliche Schwierigkeit, welche darin besteht, dass die Elektrizität von einem Leiter erster und zweiter Ordnung nicht übertreten kann, ohne chemische Vorgänge zu bewirken. Hierdurch werden die nach dieser Methode zu erhaltenden Erscheinungen sehr verwickelt, und es machen sich neben den sehr grossen technischen Schwierigkeiten auch solche von theoretischer Beschaffenheit geltend.

Nun ist offenbar die Kenntnis dieser einzelnen Potentialunterschiede zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit von fundamentaler Bedeutung für die Erforschung der durch chemische Vorgänge bedingten elektromotorischen Kräfte. Dass das Problem überhaupt kaum je als solches aufgestellt wurde, geschah vermutlich, weil man es für unlösbar hielt. Es ist daher um so merkwürdiger, dass vor fünf Jahren das Problem implicite gelöst wurde. Die Lösung ist nämlich möglich auf Grundlage einer von Helmholtz [1]) über den Zusammenhang zwischen der an der Berührungsfläche eines Elektrolyts mit Quecksilber herrschenden Oberflächenspannung und der daselbst wirksamen Potentialdifferenz entdeckten Beziehung, doch ist vom Entdecker keine Anwendung auf das obige allgemeine Problem gemacht worden.

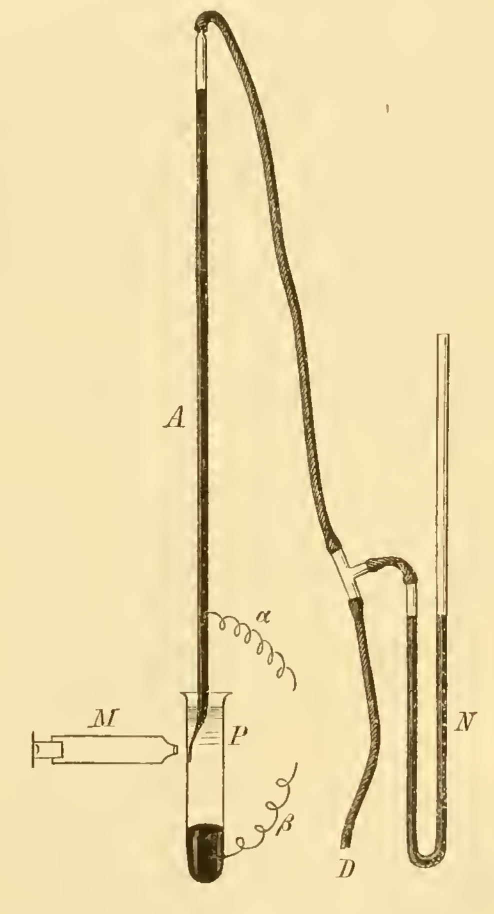


Fig. 34.

8. **Die Eigenschaften der Quecksilberoberflächen.** Von G. Lippmann ist gezeigt worden,[2]) dass die Oberflächenspannung des mit einem Elektrolyten in Berührung stehenden Quecksilbers eine stetige Funktion des elektrischen Zustandes der Quecksilbermenge ist. So wächst die Oberflächenspannung des Quecksilbers unter verdünnter Schwefelsäure an, wenn man das Quecksilber negativ ladet, bis sie bei ungefähr — 1 Volt einen Maximalwert erreicht, über den hinaus sie abnimmt.

---

[1]) Berl. Monatsber. Nov. 1881; auch Ges. Abhandl. I, 936.

[2]) Pogg. 149, 561. 1873; ausführlich A. ch. ph. (5) 5, 494. 1875.

Man sieht die Erscheinung am besten im Lippmannschen Capillarelektrometer (Fig. 34). In einer Röhre, welche unten in eine äusserst feine Capillare ausläuft, hängt vermöge des capillaren Druckes eine Quecksilbersäule von 70 bis 80 cm Höhe, welche unten mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung steht, die über Quecksilber in dem Cylinder P enthalten ist. Verbindet man beide Quecksilbermengen durch die eingeschmolzenen Platindräthe α und β mit einander, und beobachtet das Ende der Quecksilbersäule in der Capillare mit Hilfe des Mikroskops M, so findet man, dass es einen ganz festen Stand einnimmt. Gegen Druckänderungen, welche von D aus mittelst irgend einer Kompressionsvorrichtung ausgeübt werden, erweist sich der Quecksilberfaden äusserst empfindlich; hört der Druck auf, so stellt sich exakt die frühere Einstellung wieder her.

Wenn nun zwischen α und β irgend eine elektromotorische Kraft unter 1 Volt eingeschaltet wird, so vergrössert[1]) sich die Oberflächenspannung und der Quecksilberfaden bewegt sich nach den weiteren Teilen der Capillare. Durch Ausübung eines Druckes auf die Quecksilbersäule, welchen man am Manometer N messen kann, lässt sich der Quecksilberfaden wieder an seine frühere Stelle (dass sein Bild am Fadenkreuz des Mikroskops erscheint) zurückbringen. Das Verhältnis zwischen elektromotorischer Kraft e und Manometerdruck p ist für eine Quecksilbersäule von 75 cm in A von Lippmann wie folgt gefunden worden; die Einheit der ersteren ist die des Daniellschen Elements:

e	p	e	p
0·016	1·5 cm	0·588	31·4 cm
0·024	2·15 „	0·833	35·65 „
0·040	4·0 „	0·900	35·85 „
0·109	8·9 „	0·909	35·85 „
0·140	11·1 „	1·000	35·3 „
0·170	13·1 „	1·261	30·1 „
0.197	14·8 „	1·333	27·9 „
0·269	18·85 „	1·444	23·9 „
0·364	23·5 „	1·713	12·8 „
0·450	27·05 „	1·833	11·0 „
0·500	28·8 „	1·888	10·4 „
		2·000	9·4 „

Wie man sieht, sind die Änderungen der Capillarspannung sehr bedeutend; sie erreichen fast die Hälfte des anfänglichen Wertes. Für andere anfängliche Quecksilberhöhen in A ändern sich die Werte von

[1]) Wenn α mit dem negativen (Zink-)Pol verbunden ist.

p proportional, so dass die Tabelle für jedes Capillarelektrometer durch Umrechnung benutzbar ist.

Bei Anwendung anderer Elektrolyte zeigen sich ähnliche Erscheinungen mit anderen numerischen Werten, worüber von Lippmann einige, und von Gore sehr zahlreiche Versuche vorliegen, auf welche hier nicht einzugehen ist.

9. **Satz von Helmholtz.** Durch Betrachtungen, welche sich auf die von Lippmann bewiesene Voraussetzung stützen, dass die elektrischen Vorgänge in den Grenzschichten zwischen Elektrolyten und Quecksilber umkehrbar sind (s. w. u.), gelangt Helmholtz zu dem Satz, dass jede elektrische Differenz an der Grenzschicht die Oberflächenspannung daselbst verkleinern muss, und dass daher, wenn keine Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und dem Elektrolyt besteht, die Oberflächenspannung ihren grössten Wert annimmt.

Quecksilber ladet sich gegen verdünnte Schwefelsäure positiv. Teilt man demselben ein allmählich wachsendes negatives Potential mit, so wird dadurch die positive Ladung vermindert, und die Oberflächenspannung vergrössert sich. Bei — 0·9 Daniell hat diese ihren grössten Wert; daraus folgt, dass durch diese elektromotorische Kraft der ursprüngliche Potentialunterschied zwischen Quecksilber und Schwefelsäure gerade aufgehoben wird. Zwischen beiden stellt sich also bei der Berührung ein Potentialunterschied von 0·9 Daniell her.

Auf diese Weise kann man also zunächst den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und Schwefelsäure erfahren. Ersetzt man die letztere durch eine andere Flüssigkeit, und konstruiert mittelst derselben ein Lippmannsches Elektrometer, so erhält man wieder durch Aufsuchung des Potentials, welches das Maximum der Oberflächenspannung erzeugt, den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und dieser Flüssigkeit. Der Versuch, mit anderen Flüssigkeiten wiederholt, gestattet daher die Ermittelung der elektromotorischen Kräfte zwischen Quecksilber und zahlreichen Elektrolyten.

Bichat und Blondlot haben zuerst (s. w. u.) gezeigt, wie man auf Grundlage dieser Kenntnisse auch andere einzelne Potentialunterschiede ermitteln kann, doch geben sie nur ein Verfahren an, um Potentialunterschiede zwischen zwei Flüssigkeiten zu messen. Die Anwendung auf Metalle wäre die folgende.

Hat man auf die beschriebene Weise den Potentialunterschied Hg — F der Flüssigkeit F gegen Quecksilber bestimmt, so braucht man nur eine Kette aus Quecksilber, der Flüssigkeit und dem zu untersuchenden Metall M zu bilden und deren elektromotorische Kraft zu messen.

Dieselbe hat den Wert $M - F + FHg$[1]) und da das zweite Glied bekannt ist, so ist es auch das erste.

Indessen haften der Methode erhebliche Schwächen teils experimenteller, teils theoretischer Natur an. Zunächst gestatten keineswegs alle Flüssigkeiten die Konstruktion eines Capillarelektrometers, da mit vielen nach den Erfahrungen der genannten Autoren das Quecksilber unbeweglich bleibt. Wichtiger ist der Einwand, dass die Methode prinzipiell an dem Fehler mangelnder Genauigkeit leidet. In der Nähe eines Maximums wird der Differentialquotient jeder Funktion sehr klein; das heisst hier, dass in der Nähe des zu suchenden Punktes grossen Änderungen der elektromotorischen Kraft kleine Änderungen der Oberflächenspannung entsprechen. Die Methode zwingt also zur Benutzung des unempfindlichsten Gebietes der Oberflächenspannung; ich habe mich überzeugt, dass ein Capillarelektrometer, welches gewöhnlich 0·0001 Volt noch gut erkennen lässt, am Maximum auf eine Änderung des Potentials von 0·04 bis 0·05 Volt nur eben einen merklichen Ausschlag giebt. Bis auf diese Grenze, die man durch vielfache Wiederholung der Versuche allenfalls auf 0·02 V einschränken kann, sind die nach der Maximum-Methode gemessenen Werte nur zuverlässig, offenbar eine zu geringe Genauigkeit.

10. **Die Umkehrung des Lippmannschen Satzes und die Schlussfolgerung von Helmholtz.** Der Satz, dass durch Änderung des elektrischen Zustandes an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einem Elektrolyt sich die Oberflächenspannung und damit die Form der Oberfläche ändert, lässt sich, wie Lippmann (a. a. O. S. 509) gezeigt hat, umkehren. Wenn man auf mechanische Weise eine solche Oberfläche ändert, so ändert sich ihr elektrischer Zustand in dem Sinne, dass die nach dem ersten Gesetz hervorgerufene Änderung der Oberflächenspannung sich der Deformation widersetzt.

Vergrössert man eine Quecksilberoberfläche unter verdünnter Schwefelsäure, so wird sie dadurch weniger positiv; die Oberflächenspannung nimmt zu und widersetzt sich der Vergrösserung. Lässt man Quecksilber durch einen Trichter mit feiner Spitze in Schwefelsäure austropfen und verbindet dasselbe durch ein Galvanometer mit dem unten angesammelten Quecksilber, so geht ein dauernder Strom vom oberen Quecksilber zum unteren. Denn durch die Neubildung von Tropfen wird die

[1]) Die Contaktelektrizität der Metalle kann, wie oben gerechtfertigt wurde, vernachlässigt werden.

Oberfläche des oberen Quecksilbers beständig vergrössert; dadurch wird dieses immer weniger positiv, und die abgestossene positive Elektrizität geht nach der unteren Quecksilbermasse, an welcher umgekehrt durch die Aufnahme der Tropfen eine beständige Oberflächenverkleinerung und ein entsprechend immer positiverer Zustand eintritt.

Der dauernde Potentialunterschied zwischen Quecksilber und dem Elektrolyt bildet sich nicht augenblicklich nach erfolgter Berührung aus, sondern braucht dazu eine gewisse Zeit. Wenn daher die Oberfläche sich vergrössert, so muss der augenblickliche Potentialunterschied kleiner sein, als der dauernde. Durch sehr schnelle Oberflächenvergrösserung lässt sich der augenblickliche Unterschied beliebig verkleinern und der Null nähern. Eine solche sehr schnelle Oberflächenvergrösserung, verbunden mit Abführung der vorhandenen elektrischen Differenzen, findet statt, wenn Quecksilber staubförmig unter einigem Druck aus einer feinen Öffnung strömt. Über diesen Fall äussert sich Helmholtz wie folgt:

„Daraus schliesse ich,[1]) dass, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolierte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es, wäre z. B. das Quecksilber positiv, so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche positive Elektrizität aus dem Quecksilber wegnähme, und dessen positives Potential kleiner und kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich wäre.“

11. **Tropfelektroden.** Eine abtropfende Quecksilbermasse ist somit eine Elektrode, mittelst deren man Flüssigkeiten mit dem Elektrometer ohne Potentialänderung verbinden kann. Man übersieht alsbald, wie auf diese Weise alle Potentialunterschiede an Flüssigkeiten der unmittelbaren Messung zugänglich werden.

Zur Prüfung der Idee ist zunächst der Nachweis erforderlich, dass in der That zwischen einer Tropfelektrode und der Flüssigkeit kein Potentialunterschied besteht. Eine Prüfung ist auf die Weise möglich, dass man eine solche Elektrode mit einem Quecksilbertropfen verbindet, welcher unter der gleichen Flüssigkeit liegt, und seine Oberflächenspannung beobachtet. Dieselbe muss, wenn die Voraussetzung richtig ist, ihren Maximalwert annehmen, und die Zwischenschaltung eines positiven oder negativen Potentials muss eine kleinere Oberflächenspan-

[1]) Helmholtz, Wied. 16, 35. 1882.

nung zur Folge haben. Der Versuch ist von A. König[1]) gemacht worden, und sein Ergebnis ist mit der Voraussetzung übereinstimmend gefunden worden.

Indessen ist diese Prüfung aus dem oben erörterten Grunde keine scharfe; in der Nähe des Maximums werden durch ziemlich beträchtliche Potentialänderungen nur geringe Änderungen der Oberflächenspannung bewirkt. Eine schärfere Kontrolle von freilich nur relativer Beschaffenheit erhält man, wenn man zwei Tropfelektroden nebeneinander in derselben Flüssigkeit anbringt und ihre Potentiale vergleicht; findet in beiden eine vollständige Entladung des Quecksilbers statt, so müssen beide dasselbe Potential haben. Mittelst eines empfindlichen Elektrometers (z. B. eines Lippmannschen) überzeugt man sich bald, dass eine solche Gleichheit im Allgemeinen nicht vorhanden, wohl aber bei sehr sorgfältiger Regulierung der Ausflussspitzen zu erreichen ist, wobei gleichzeitig der Potentialunterschied gegen das ausgeflossene Quecksilber seinen Maximalwert annimmt, welcher identisch ist mit dem Potential, bei welchem Quecksilber unter derselben Flüssigkeit seine grösste Oberflächenspannung hat. Dass eine Tropfelektrode von Quecksilber je nach der Geschwindigkeit des Austropfens ein verschiedenes, bei zunehmender Geschwindigkeit sich einem Maximalwert näherndes Potential annimmt, hat schon Quincke[2]) gezeigt.

Die Einzelheiten der Herstellung und Regulierung der Ausflussspitzen u. s. w. werden an einem anderen Orte mitgeteilt werden.

12. **Messungen.** Die Frist zwischen dem ersten Entwurf des vorliegenden Kapitels, wo mir die bisher in Bezug auf die Kenntnis der Potentialunterschiede zwischen Metallen und Flüssigkeiten vorhandene Lücke entgegentrat, zu deren Ausfüllung die vorbeschriebene Methode ersonnen wurde, und dem gegenwärtigen Zeitpunkt wo ich das Kapitel abschliessen muss, ist zu kurz gewesen, als dass ich neben den vorbereitenden methodischen Untersuchungen über das Verfahren noch eine grössere Anzahl von Messungen hätte anstellen können. Ich habe mich begnügt, die Potentialunterschiede von amalgamiertem Zink gegen eine Reihe von Zinksalzen zu messen. Da man die elektromotorische Kraft einer sehr grossen Anzahl von Ketten kennt, in welche amalgamiertes Zink eingeht, so ist durch die nachstehenden Zahlen auch die Möglichkeit gegeben, die Potentialunterschiede der anderen Metalle gegen ihre Salzlösungen durch Differenz zu bestimmen.

---

[1]) Wied. 16, 35. 1882.

[2]) Pogg. 153, 161. 1874.

Es ergab sich das Potential von amalgamiertem Zink in

Zinksulfat	— 0·73 Volt	
Zinknitrat	— 0·62 „	
Zinkacetat	— 0·70 „	Die Lösungen enthalten alle ein
Zinkchlorid	— 0·61 „	Äquivalent = 31·5 g Zink im Liter
Zinkbromid	— 0·48 „	
Zinkjodid	— 0·24 „	

In allen Fällen wird das Zink negativ gegen die Flüssigkeit. Aus den Zahlen, welche A. Wright[1]) für die elektromotorischen Kräfte zahlreicher Ketten gegeben hat, folgen die nachstehenden Potentialunterschiede

	Sulfate	Nitrate	Acetate	Chloride	Bromide	Jodide
Kupfer	+ 0·38	+ 0·46	+ 0·39	+ 0·50	—	—
Cadmium	— 0·37	— 0·27	—	— 0·31	— 0·15	+ 0·08
Silber	+ 0·81	+ 0·91	+ 0·79	+ 0·44	+ 0·43	+ 0·47
Blei	— 0·23	+ 0·04	+ 0·09	— 0·02	+ 0·09	+ 0·22
Eisen	— 0·32	—	—	— 0·19	+ 0·06	—
Quecksilber	+ 0·77	+ 0·88	—	+ 0·44	+ 0·49	+ 0·56
Magnesium	— 1·46	— 1·15	—	— 1·31	—	—
Aluminium	— 0·19	—	—	— 0·53	— 0·18	—

13. **Flüssigkeitsketten.** Von Nobili ist zuerst unzweifelhaft das Statthaben elektromotorischer Wirkungen von Flüssigkeiten unter einander nachgewiesen worden. Später hat Fechner eine grosse Zahl von „Flüssigkeiten“ untersucht, indem er Gläser, die mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt waren, durch Heber mit einander verband und den entstehenden Strom durch ein Galvanometer mit grossem Widerstande leitete. Ist der letztere sehr viel grösser, als der der Flüssigkeiten, so sind die entstehenden Ausschläge proportional der elektromotorischen Kraft, doch scheint bei den erwähnten Versuchen diese Bedingung nicht immer erfüllt gewesen zu sein.

Versuche solcher Art geben wieder niemals eine einzige elektromotorische Kraft, sondern nur Summen und Unterschiede solcher. Um nämlich Potentialunterschiede zu vermeiden, welche von der Berührung zwischen Metallen und Flüssigkeiten herrühren können, muss man die Enden des Galvanometerdrathes G in zwei gleiche Flüssigkeiten A tauchen. Schaltet man zwischen diese eine Flüssigkeit B, so entstehen die elektromotorischen Kräfte G — A, A — B, B — A und A — G, die sich gegenseitig aufheben, so dass kein Strom erfolgen kann. Wird nun noch eine Flüssigkeit C zwischen A und B geschaltet, so haben wir die Potentialunterschiede G — A, A — C, C — B, B — A und A — G, von

[1]) Phil. Mag. (5) 19, 209. 1885.

denen sich nur die beiden äusseren aufheben; was man beobachtet, ist die Grösse (A — C) + (C — B) + (B — A).

Wenn unter den angegebenen Bedingungen ein Potentialunterschied entsteht, und das Galvanometer einen Strom anzeigt, so geht daraus mit Sicherheit hervor, dass die Flüssigkeiten keine Voltasche Spannungsreihe bilden. Bleibt der Strom aus, so kann das entweder die Ursache haben, dass die Flüssigkeiten sich in eine Spannungsreihe ordnen, oder dass gar keine elektromotorische Erregung stattfindet.

Es ist nun von Wild[1]) gezeigt worden, dass die Lösungen der Sulfate der ein- und zweiwertigen Metalle, in der erwähnten Weise verbunden, keinen Strom geben. Gleiches gilt für die Haloidverbindungen des Kaliums. L. Schmidt[2]) fand später das gleiche für die Nitrate der ein- und zweiwertigen und die Nitrate der zweiwertigen Metalle. Wild arbeitete nur mit Lösungen. Die beistehende Fig. 35 zeigt seinen Apparat, der aus einem Kästchen bestand, in dessen Boden zwei Röhren eingesetzt waren. Unten waren diese durch Kappen von Kupfer oder Zink verschlossen; sie enthielten zunächst Kupfer- oder Zinksulfat und darüber geschichtet die anderen Lösungen. War z. B. bei A Kupfersulfat, bei B Magnesiumsulfat und bei C Kaliumsulfat, so gaben die Elektroden E_1 E_2 bei ihrer Verbindung durch ein sehr empfindliches Galvanometer keinen Strom zu erkennen; befand sich bei C statt Kaliumsulfat Ammoniumsulfat, Schwefelsäure u. s. w., so zeigte sich ein mehr oder weniger energischer Strom.

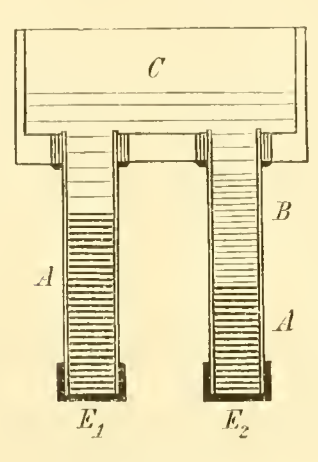


Fig. 35.

Schmidt benutzte ausser dem Apparat von Wild noch eine Vorrichtung, durch welche er feste Salze in etwas feuchtem Zustande in Platten pressen, und diese auf einander setzen konnte.

Die erwähnten Ergebnisse sind von Wild und Schmidt so gedeutet worden, als ordneten sich die fraglichen Stoffe der Voltaschen Spannungsreihe unter. Doch hat sich später erwiesen, dass die andere Alternative richtig ist: die Lösungen wirken gar nicht elektromotorisch gegen einander, wenigstens wenn sie von äquivalenter Konzentration sind.

14. **Scheinbare Potentialunterschiede zwischen Flüssigkeiten.** Mit Hilfe von kondensatorähnlichen Vorrichtungen haben Kohlrausch,

[1]) Pogg. 103, 385. 1858.
[2]) Pogg. 109, 106. 1860.

Gerland, Hankel u. a. auf ähnliche Weise wie an Metallen auch an Flüssigkeiten Potentialunterschiede zu messen versucht. Doch trifft diese Methoden derselbe Einwand, wie jene: man misst nicht die Potentialdifferenzen der Flüssigkeiten gegeneinander allein, sondern gleichzeitig die gegen Luft. Dieser Einwand trifft in gleicher Weise eine sonst gut erdachte Methode von Bichat und Blondlot.[1]) Wie W. Thomson erwiesen hat nimmt eine isolierte Flüssigkeit, welche aus einer Öffnung in Tropfenform ausfliesst, genau das Potential an, welches am Orte der Tropfenbildung herrscht, indem die abfliessenden Tropfen so lange die Elektrizität abführen, bis das Potential hergestellt ist. Die Autoren verwerten diesen Apparat in folgender Weise: Ein 40 cm langes, 4 cm weites Glasrohr wird oben bis auf 1 cm verengt und dort mit einem ringförmigen Gefäss umgeben, in welches die Flüssigkeit beständig einströmt. Dadurch fliesst über die verengte Öffnung die Flüssigkeit beständig ab und rieselt längs der inneren Wand herab. Die Flüssigkeit B (Fig. 36) kommt in ein isoliertes Gefäss, aus dem sie in einem dünnen Strahle zentral in das Rohr fliesst; der Strahl löst sich in Tropfen auf und führt B auf dasselbe Potential, welches A hat.

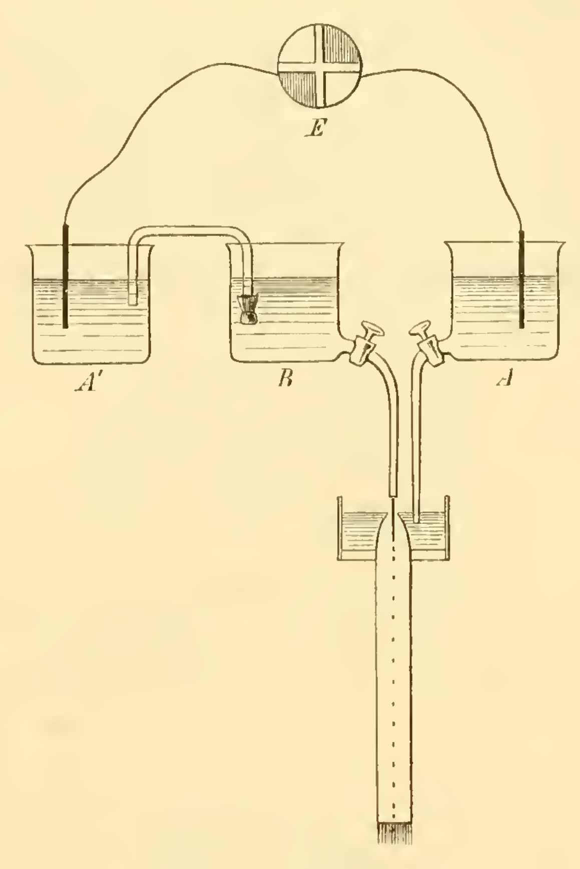


Fig. 36.

Jetzt wird ein drittes Gefäss A′ mit der Flüssigkeit A gefüllt und durch einen Heber mit B verbunden; zwischen A′ und B stellt sich dann ein Potentialunterschied her, welcher durch die Berührung beider Flüssigkeiten entstanden ist. In A und A′ kommen gleichartige Metallplatten, welche mit dem Elektrometer E verbunden werden; ihre Potentialunterschiede mit der Flüssigkeit A sind beiderseits gleich und heben

[1]) C. r. 97, 1202. 1883.

sich auf. Da A und B auf gleichem Potential stehen, so ist der Potentialunterschied zwischen A und A′ der gesuchte, welcher von der Berührung der beiden Flüssigkeiten herrührt, falls zwischen den beiden Flüssigkeiten und der atmosphärischen Luft keine Potentialunterschiede bestehen.

Die Messungen nach dieser Methode[1]) haben die Autoren nicht systematisch an einer Reihe von Stoffen durchgeführt, sondern sie geben eine ziemlich willkürliche Auswahl. Für die meisten Bestimmungen diente eine zehnprozentige Lösung von Natriumsulfat. Es wurden folgende Potentialunterschiede in Volts bestimmt; das Potential der Natriumsulfatlösung ist gleich Null gesetzt.

			Volt
Verdünnte Schwefelsäure (1:10)	—	Natriumsulfat	—0·148
Salpetersäure des Handels	—	„	—0·677
Salzsäure, reine, des Handels	—	„	—0·575
Kalilösung (1 Kali, 5 Wasser)	—	„	+0·052
Kalilösung (3 Kali, 5 Wasser)	—	„	+0·154
Zinksulfat (1:3)	—	„	0·000
Kupfersulfat, gesättigt	—	„	0·000
Zinksulfat 1:3	—	Kupfersulfat, gesättigt	0·000

Die Messungen sind bis auf 0·002 genau; die einzelnen Bestimmungen fallen sehr übereinstimmend aus und zeigen nicht die Abweichungen, wie sie bei festen Stoffen vorkommen.

15. **Wahre Potentialunterschiede.** In einer neueren Mitteilung[2]) benutzen dieselben Autoren eine andere Methode. Auf Grundlage eines von Lippmann aufgestellten Theorems hat Helmholtz (S. 487) gezeigt, dass die Capillaritätskonstante zwischen Quecksilber und einem Elektrolyt dann ihr Maximum erreicht, wenn durch eine passende Polarisation des Quecksilbers das Potential desselben gleich dem des Elektrolyts gemacht wird. Dies Maximum kann man beobachten, wenn man in einem kegelförmigen Capillarrohr einen Quecksilbertropfen durch Druck an eine bestimmte Stelle bringt, während der Meniskus von der fraglichen Lösung berührt wird. Wächst durch Verbindung des Tropfens mit einer Elektrizitätsquelle die Capillaritätskonstante, so rückt der Quecksilberfaden nach dem weiteren Ende der Capillare. Man steigert nun die elektromotorische Kraft, bis der Faden eben beginnt umzukehren: in diesem Augenblicke ist die angewandte elektromotorische Kraft gleich und entgegengesetzt dem zwischen Quecksilber und der Flüssigkeit auftretenden Potentialunterschied. Man erfährt auf diese

[1]) C. r. 97, 1293. 1883.
[2]) C. r. 100, 791. 1885.

Weise zunächst nur Potentialunterschiede Hg — L_1, Hg — L_2 . . . ., wo L_1 L_2 . . . verschiedene Flüssigkeiten sind. Setzt man aber eine Flüssigkeitskette aus denselben Flüssigkeiten mit Quecksilberelektroden an, so erhält man mittelst derselben die Grösse (Hg — L_1) + (L_1 — L_2) + (L_2 — Hg) und kann, da das erste und dritte Glied bekannt ist, das mittlere berechnen. Auf diese Weise ist man von etwaigen Potentialunterschieden zwischen der Flüssigkeit und der Luft unabhängig.

Die Autoren geben an, dass die nach dieser Methode gemessenen Potentialunterschiede nicht nur dem Werte, sondern sogar dem Zeichen nach sich von den nach der Tropfmethode bestimmten unterscheiden. Für Schwefelsäure (1 : 10) gegen Natriumsulfat (1 : 26) fanden sie früher + 0·129, während sie jetzt — 0·20 finden; dieselbe Natriumsulfatlösung gegen Kali (3 : 8) gab nach der früheren Methode — 0·138, nach der neuen giebt sie + 0·475. Sie folgern daraus, dass zwischen den Flüssigkeiten und der Luft erhebliche Potentialunterschiede bestehen, deren Wert mit der Natur der Flüssigkeit sowohl der Grösse wie dem Zeichen nach wechselt.

16. **Anwendung von Quecksilber-Tropfelektroden.** Bei früherer Gelegenheit ist bereits auf die in der eben besprochenen Methode liegende prinzipielle Ungenauigkeit hingewiesen worden, der die Aufsuchung des Potentials, bei welchem die Oberflächenspannung des Quecksilbers ihren grössten Wert hat, unterworfen ist. Diese Ungenauigkeit kann gleichfalls durch die Anwendung von tropfenden Quecksilberelektroden vermieden werden, welche hier eine so weitgehende Elimination der möglichen Fehler gestatten, dass man die Messungen bis auf 0·001 Volt mit Sicherheit ausführen kann.

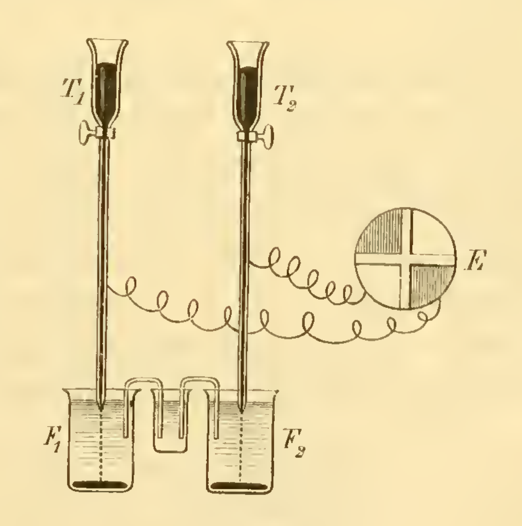


Fig. 37.

Die bequemste Anordnung ist die folgende. Zwei isolierte Tropftrichter T_1 und T_2 (Fig. 37) ragen mit ihren Ausflussspitzen in zwei Gefässe, welche die Flüssigkeiten F_1 und F_2 enthalten und sind metallisch mit dem Elektrometer E verbunden. Zwischen beiden Gefässen steht ein drittes, welches eine der beiden Flüssigkeiten enthält; alle drei sind durch kapillare Heber leitend verbunden. Sorgt man dafür, dass die Flüssigkeit im mittleren Gefäss etwas niedriger

steht, so ist eine gegenseitige Verunreinigung der Flüssigkeiten F_1 und F_2 völlig ausgeschlossen.

Da zwei Tropfelektroden selten völlig gleich wirken, so ist es zweckmässig, eine zweite Messung mit vertauschten Trichtern vorzunehmen und aus beiden Resultaten das Mittel zu ziehen.

Man könnte auch das Quecksilber am Boden eines der Gefässe, etwa F_1, mit dem Elektrometer einerseits verbinden und eine einzige Tropfelektrode abwechselnd in F_1 und F_2 einführen. Der Unterschied beider Potentiale ist der gesuchte Wert. Doch führt das erstbeschriebene Verfahren[1]) jedenfalls schneller zum Ziele.

17. **Messungen.** Ich habe auch über die Potentialunterschiede an Flüssigkeiten aus den früher (S. 490) erwähnten Gründen nur wenig Messungen anstellen können. Dieselben beziehen sich auf Neutralsalze in $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen. Als bemerkenswertestes Ergebnis ist zu nennen, dass Salze mit gleicher Säure und verschiedenen Basen in äquivalenten Lösungen nicht, oder sehr wenig, elektromotorisch gegeneinander wirken; Salze mit gleicher Basis und verschiedenen Säuren zeigen dagegen erhebliche Potentialunterschiede. Die Neutralsalze befolgen, wenn sie in äquivalenten Lösungen verglichen werden, mit grosser Annäherung das Spannungsgesetz, so dass man in Flüssigkeits*ketten* aus Salzen nur Ströme infolge von Diffusionsvorgängen, „Konzentrationsströme", beobachtet.

Das Vorhandensein einer Spannungsreihe lässt sich so prüfen, dass man eine Kette aus zwei Lösungen mit Dazwischenschaltung verschiedener anderer Lösungen bildet. Stehen diese in der Spannungsreihe, so bleibt der Potentialunterschied unverändert, anderenfalls nimmt er abweichende Werte an. Es wurde Rhodankalium mit schwefelsauren Natron kombiniert; der Ausschlag betrug 810 und 814, Mittel 812 Skalenteile des Elektrometers, entsprechend 0·18 V. Nach Zwischenschaltung der folgenden Lösungen wurde erhalten:

Chlormagnesium	812	Zinkbromid	816
Mangansulfat	809	Zinknitrat	810
Chlorammonium	812	Zinksulfat	818
Jodkalium	808	Zinkjodid	805
Natriumacetat	818	Cadmiumsulfat	810
Zinkacetat	806	Cadmiumjodid	820

---

[1]) Ich verdanke den Vorschlag, zwei Tropfelektroden anzuwenden, meinem Freunde Dr. S. Arrhenius.

Wie man sieht, sind die Werte nahezu unverändert, obwohl die einzelnen Lösungen Potentialunterschiede bis 0·4 V. gegen Natriumsulfat, resp. Rhodankalium zeigen. Dagegen gab die Einschaltung von Salzsäure 862, von Schwefelsäure 860, von Silbernitrat 700, von Ammoniak 835 Teile; diese Stoffe stehen daher nicht in der Spannungsreihe mit den ersten.

Auch durch direkte Messungen der Potentialunterschiede ergab sich das gleiche Resultat, wie aus den nachstehenden Messungen hervorgeht. Die Zahlen sind Millivolts (0·001 V.).

	Na^2CO^3	Na^2SO^4	K^2SO^4	K^2CO^3	$Na\bar{A}$	NaCl	KNO^3	KBr	KSCN
Na^3CO^3	00	00	4	5	22	52	65	138	185
Na^2SO^4	00	00	5	6	22	52	65	137	185
K^2SO^4	—4	—5	00	2	16	49	61	135	179
K^2CO^3	—5	—6	—2	00	15	48	60	134	179
Na A	—22	—22	—16	—15	00	32	43	117	163
Na Cl	—52	—52	—49	—48	—32	00	10	84	128
KNO^3	—65	—65	—61	—60	—43	—10	00	75	118
K Br	—138	—137	—135	—134	—117	—84	—75	00	44
KSCN	—185	—185	—179	—179	—163	—128	—118	—44	00

Wie das Spannungsgesetz verlangt, zeigen die Zahlen irgend welcher horizontaler oder vertikaler Parallelreihen konstante Unterschiede.

In gleicher Weise stehen die Säuren in einer Spannungsreihe, wie aus der nachstehenden Tabelle durch die konstanten Unterschiede hervorgeht:

	Nr. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1. Isobuttersäure	0	29	47	82	118	155	156	201	238
2. Buttersäure	—29	0	18	53	88	125	125	172	210
3. Propionsäure	—47	—18	0	34	69	103	104	152	189
4. Ameisensäure	—82	—53	—34	0	34	72	68	115	150
5. Äpfelsäure	—118	—88	—69	—34	0	36	34	80	118
6. Weinsäure	—155	—125	—103	—72	—36	0	1	46	83
7. Malonsäure	—156	—125	—104	—68	—34	—1	0	48	84
8. Oxalsäure	—201	—172	—152	—115	—80	—46	—48	0	39
9. Chlorwasserstoff	—238	—210	—189	—150	—118	—83	—84	—39	0

Die Zahlen sind Millivolts und beziehen sich auf fünftel-normale Lösungen. Ihre Reihenfolge stimmt mit der später zu besprechenden Reihe der chemischen Verwandtschaft überein, was für das Verständnis der Erscheinungen von Bedeutung ist.

Dass Salze mit gleicher Säure und verschiedenen Basen gegeneinander nur in sehr geringem Grade elektromotorisch wirken, ergiebt sich aus den folgenden Messungen, welche Potentialunterschiede von Zehntel-Lösungen verschiedener Chloride gegen Chlorkalium in Millivolts angeben:

$MgCl^2$	— 1	$MnCl^2$	— 7
NH^4Cl	— 1	$CaCl^2$	— 13
$ZnCl^2$	— 12	$SrCl^2$	— 11
$CdCl^2$	— 0	$BaCl^2$	— 14

Ähnliche Resultate wurden mit Sulfiden und Nitraten erhalten.

Verschieden konzentrierte Lösungen desselben Stoffes verhalten sich elektromotorisch gegeneinander. Die verdünntere Lösung wird negativ und der Potentialunterschied kann bis 0·25 V. betragen. Die Konzentrationsspannungen stehen gleichfalls unter dem Gesetz der Spannungsreihe; das letztere macht sich überall dort geltend, wo chemische Vorgänge ausgeschlossen sind.

18. **Flüssigkeitsketten.** Die eben dargelegten Schwierigkeiten der gesonderten Bestimmung einzelner Potentialunterschiede bei der Berührung von Flüssigkeiten haben bisher keinen sicheren Einblick in die Verhältnisse der Flüssigkeitsketten gestattet, bei welchen jedesmal mindestens drei Potentialunterschiede auftreten. Es gelingt auch nicht, durch Kombination verschiedener Ketten einzelne Unbekannte so zu eliminieren, dass in den erhaltenen Gleichungen derer weniger auftreten; mindestens drei Unbekannte behält man immer nach.

Unter diesen Umständen haben die vorhandenen Messungen über die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten eine Bedeutung, die wesentlich der Zukunft angehört. Zu nennen sind zunächst die Versuche von du Bois-Reymond,[1]) weil sie die ersten sind, bei denen wirklich elektromotorische Kräfte gemessen wurden. Sie bringen indessen nur eine vorläufige Orientierung und noch keine systematisch durchgeführten Reihen. Es ergaben sich die Potentialunterschiede im Allgemeinen nicht sehr gross, selten überschreiten sie ein Zehntel eines Daniellschen Elements. Nur die Ketten, in denen Wasser verwendet wird, haben höhere Werte, bis 0·3 D. Die Verdünnung der benutzten Flüssigkeit ist vom grössten Einfluss; häufig kehrt sich beim Wechsel derselben die Stromrichtung um.

Der letztgenannte Umstand ist dann von J. Worm Müller[1]) eingehend erforscht worden, welcher Ketten aus Lösungen von Säuren, Basen und den daraus entstehenden Neutralsalzen baute und die Verdünnungsverhältnisse der drei Bestandteile systematisch variierte. Er stellt als wahrscheinlich die Sätze auf:

1. dass bei der Berührung von Alkali und Säure die Säure ein positives Potential erlangt,

[1]) Reicherts Archiv 1867, S. 453.

[2]) Pogg. 140, 114. 1870.

2. dass Alkali und Salz ein positives Potential des Salzes ergeben,
3. dass das Potential einer Säure in Berührung mit dem Salze positiv ist.

Die Anordnung der Potentialunterschiede ist also

Säure > Salz > Alkali.

Ferner macht Müller die Annahme, dass Wasser mit irgend welchen Lösungen nur kleine oder gar keine Potentialunterschiede gebe. Er stützt seine Vermutung auf Versuche von Kohlrausch und darauf, dass die Thermoströme zwischen Wasser und Lösungen sehr gering und jedenfalls viel kleiner, als die zwischen verschiedenen Lösungen sind. Indessen bleibt diese Basis unsicher, wenn auch bei zahlreichen Ketten aus Wasser, Säuren, Alkalien und Salzen die beobachteten Potentialunterschiede in dem Sinne eintreten, wie ihn die obigen Sätze voraussehen lassen. Wenn wir die Summe der drei Potentialunterschiede

(Wasser — Säure) + (Säure — Alkali) + (Alkali — Wasser)

kurz mit [Wasser, Säure, Alkali] bezeichnen, so wurde gefunden:

[Wasser, Schwefelsäure, Natron]	= 0·482 D
[Wasser, Salzsäure, Natron]	= 0·476 „
[Wasser, Salpetersäure, Natron]	= 0·435 „
[Wasser, Salpeter, Kali]	= 0·138 „
[Wasser, Chlornatrium, Natron]	= 0·116 „
[Wasser, Salzsäure, Chlornatrium]	= 0·213 „
[Natriumsulfat, Natron, Wasser]	= 0·152 „
[Natriumsulfat, Wasser, Schwefelsäure]	= 0·119 „

Die Lösungen waren sämtlich konzentriert, resp. gesättigt.

Es soll hier eingeschaltet werden, dass in Ketten aus drei Flüssigkeiten ganz unabhängig von der Anordnung der letzteren zur Kette stets derselbe absolute Potentialwert, der nur dem Zeichen nach wechseln kann, erhalten werden muss. Sind die drei Flüssigkeiten mit ABC bezeichnet, so sind die drei folgenden Anordnungen oder ihre Umkehrungen möglich: ABC, BCA und CAB. Diese geben folgende elektromotorischen Kräfte:

$$(A - B) + (B - C) + (C - A)$$
$$(B - C) + (C - A) + (A - B)$$
$$(C - A) + (A - B) + (B - C).$$

Man übersieht sofort, dass die drei Summen identisch sind. Die Umkehrungen geben die gleiche Summe mit entgegengesetztem Zeichen.

19. **Die Säure-Alkali-Kette.** Becquerel hat der chemischen Verwandtschaft zwischen Säuren und Alkalien eine grosse Bedeutung für die Erregung von Elektrizität zugeschrieben; seine Versuche geben in-

dessen etwas ganz anderes, als den Potentialunterschied der beiden Stoffe. J. Worm Müller zeigt (l. c. 126), dass eine Kette aus einer Säure, einem Alkali und der Salzlösung in der Konzentration, wie sie aus den beiden ersten bei gegenseitiger Absättigung entsteht, in der Anordnung Salz, Säure, Alkali, Salz überhaupt keinen Strom giebt. Man kann das auch leicht einsehen; da an der Berührungsstelle von Säure und Alkali alsbald das Salz erzeugt wird, so hat man eigentlich die Anordnung: Salz, Säure, Salz, Alkali, Salz, wo die sämtlichen Potentialunterschiede sich aufheben müssen. Dasselbe findet bei jeder anderen Anordnung der drei Stoffe statt. Müller schliesst mit Recht daraus, dass der chemische Verbindungsakt als solcher mit dem Strome nichts zu thun hat.

In solchen ursprünglich stromlosen Anordnungen entstehen nun sofort Ströme, sowie die Konzentrationen der Lösungen nicht die Beziehung haben, dass das Salz in soviel Wasser gelöst ist, als die darin enthaltene Säure und Basis zusammen. Wird die Salzlösung verdünnt, so zeigt sich die Säure positiv und zwar wächst der Potentialunterschied in arithmetischer Reihe, wenn die Verdünnung in geometrischer wächst. Eine Kette aus Kaliumnitrat ($^1/_4$), Kali ($^1/_2$), Salpetersäure ($^1/_2$) und Kaliumnitrat ($^1/_4$), wo die eingeklammerten Zahlen die Bruchteile von Gramm-Äquivalenten in einem Liter Lösung bedeuten, ist stromlos, weil Kaliumnitrat ($^1/_4$) aus Salpetersäure ($^1/_2$) plus Kali ($^1/_2$) entsteht. Wird die Salzlösung successive auf $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$ u. s. f. verdünnt, so erhält man

Verdünnung	Potentialunterschied
$\frac{1}{8} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^1$	$0{\cdot}0155 = 1 \times 0{\cdot}0155$
$\frac{1}{16} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^2$	$0{\cdot}0312 = 2 \times 0{\cdot}0156$
$\frac{1}{32} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^3$	$0{\cdot}0455 = 3 \times 0{\cdot}0152$
$\frac{1}{64} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^4$	$0{\cdot}0615 = 4 \times 0{\cdot}0154$
$\frac{1}{128} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^5$	$0{\cdot}0765 = 5 \times 0{\cdot}0153$
$\frac{1}{256} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^6$	$0{\cdot}0908 = 6 \times 0{\cdot}0151$
$\frac{1}{512} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^7$	$0{\cdot}1045 = 7 \times 0{\cdot}0149$
$\frac{1}{1024} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^8$	$0{\cdot}1067 = 8 \times 0{\cdot}0133$
$\frac{1}{2048} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^9$	$0{\cdot}109 \;\; = 9 \times 0{\cdot}0121$

Bei den sehr starken Verdünnungen auf $\frac{1}{1024}$ und $\frac{1}{2048}$ beginnt der Zuwachs geringer zu werden; unter diesen Verhältnissen aber machen sich die Verunreinigungen des destillierten Wassers bereits geltend. Bis dahin gilt also der angegebene Satz.

Dieser ist nicht nur für die oben erwähnte Kombination, sondern auch für die entsprechenden Kombinationen von Natron mit Salpetersäure und Natron mit Schwefelsäure gleich. Auch die konstante Zunahme hat nahezu denselben Wert, 0·015 für die erste, und 0·017 für die zweite Zusammenstellung.

Wird die Konzentration der Salzlösung verstärkt, so wird das Alkali positiv. Die Zunahme erfolgt nach einem ähnlichen Gesetz, wie bei der Verdünnung, doch nicht proportional der Potenz, sondern zunehmend langsamer.

Ganz ähnliche Beziehungen ergeben sich, wenn man in der stromlosen Kette Salz, Säure, Salz, Alkali, Salz das mittlere Glied verändert. Verdünnt man es, so wird das Alkali, konzentriert man es, so wird die Säure positiv.

Potentialunterschiede, welche gleichen Gesetzen bei der Verdünnung unterworfen sind, erhält man ferner, wenn man in der stromlosen Kette Alkali, Salz, Salz, Alkali die Konzentration einer Salzlösung ändert. Dabei wird das mit der verdünnteren Salzlösung in Berührung stehende Alkali positiv. Als in der Kette Natron ($\frac{1}{2}$), Natriumsulfat ($\frac{1}{4}$), Natriumsulfat ($\frac{1}{4}$), Natron ($\frac{1}{2}$) das erste Natriumsulfat verdünnt wurde, nahm das erste Natron folgende Potentialwerte an:

Verdünnung	Potentialunterschied
$\frac{1}{8} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^1$	$0{\cdot}008 = 1 \times 0{\cdot}0080$
$\frac{1}{16} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^2$	$0{\cdot}0165 = 2 \times 0{\cdot}0083$
$\frac{1}{32} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^3$	$0{\cdot}0250 = 3 \times 0{\cdot}0083$
$\frac{1}{64} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^4$	$0{\cdot}0337 = 4 \times 0{\cdot}0084$
$\frac{1}{128} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^5$	$0{\cdot}0422 = 5 \times 0{\cdot}0084$
$\frac{1}{256} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^6$	$0{\cdot}0517 = 6 \times 0{\cdot}0086$
$\frac{1}{572} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^7$	$0{\cdot}0612 = 7 \times 0{\cdot}0087$
$\frac{1}{1024} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^8$	$0{\cdot}0652 = 8 \times 0{\cdot}0082$
$\frac{1}{2048} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^9$	$0{\cdot}0742 = 9 \times 0{\cdot}0082$
$\frac{1}{4096} = \frac{1}{4}\cdot(\frac{1}{2})^{10}$	$0{\cdot}0833 = 10 \times 0{\cdot}0083$

Das Anwachsen des Potentials zeigt sich demselben Gesetz unterworfen. Das gleiche ergiebt sich, wenn eine Säure und ein Salz kombiniert wird; die mit der konzentrierteren Salzlösung verbundene Säure wird positiv. Die Zunahme für jede Verdünnung der Salzlösung auf die Hälfte beträgt bei der Kette $H^2.SO^4$ ($\frac{1}{2}$), Na^2SO^4 ($\frac{1}{4}$), Na^2SO^4 ($\frac{1}{4}$), H^2SO^4 ($\frac{1}{2}$)[1]) etwas weniger, etwa 0·0070 D.

[1]) Es sind wie früher Äquivalentzahlen gemeint; die Schwefelsäure z. B. enthält 24·5 g im Liter.

Wird in der Kette $Na^2SO^4(\frac{1}{4})$, $NaOH(\frac{1}{2})$, $NaOH(\frac{1}{2})$, $Na^2SO^4(\frac{1}{4})$ das Natron verdünnt, so wird die mit dem konzentrierteren Alkali verbundene Salzlösung positiv. Schaltet man statt des Natron Schwefelsäure ein, so wird die mit der verdünnteren Säure verbundene Salzlösung positiv.

20. **Konstante Elemente.** Eine wichtige Stellung, sowohl in theoretischer wie in praktischer Hinsicht nehmen solche Anordnungen elektromotorischer Stoffe ein, in welchen beim Durchgang des Stromes die chemische Beschaffenheit der in Berührung stehenden Stoffe sich nicht ändert. Den Typus derartiger Elemente stellt das von Daniell angegebene: Kupfer in Kupfersulfat und Zink in Zinksulfat dar. Wird der Strom geschlossen, so wandert die Atomgruppe SO^4 des Zinksulfats zum Zink, um sich mit demselben zu verbinden, während das Atom Zn zum Kupfer wandert. Ehe es dasselbe erreicht, tritt es in die Lösung des Kupfersulfats, wo es dieses zersetzt. Zinksulfat bildet sich und das Kupfer wandert weiter bis zur kupfernen Elektrode, um sich auf derselben abzusetzen. Schematisch lässt sich der Vorgang so ausdrücken. Zuerst haben wir die Reihe

$$Cu,\ Cu \mid CuSO^4,\ CuSO^4 \mid ZnSO^4,\ ZnSO^4 \mid Zn,\ Zn$$

und nach dem Durchgang des Stromes

$$Cu,\ Cu,\ Cu \mid CuSO^4,\ ZnSO^4 \mid ZnSO^4,\ ZnSO^4 \mid Zn.$$

Derartige Elemente sind konstant, weil der elektrochemische Vorgang nur die relative Menge, nicht aber die chemische Beschaffenheit der elektromotorischen Stoffe ändert. Sie sind gleichzeitig unpolarisierbar, weil auch ein entgegengerichteter Strom sich ebenso verhält. Ein solcher würde auf der Zinkelektrode Zink ausscheiden und von der Kupferelektrode Kupfer lösen, also ebenfalls nichts ändern. Man kann solche Elemente auch umkehrbare nennen. Man erhält dieselben, indem man zwei Metalle und ihre Salze mit derselben Säure zu einem Element verbindet.

Ausser diesen umkehrbaren konstanten Elementen giebt es nicht umkehrbare konstante, deren Typus das Grovesche ist. Bei diesem steht Zink in verdünnter Schwefelsäure, Platin in konzentrierter Salpetersäure. Das Radikal SO^4 der Schwefelsäure geht beim Stromschluss zum Zink und bildet Zinksulfat, der Wasserstoff würde beim Platin erscheinen, wenn er nicht vorher durch den Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser oxydiert würde. Infolgedessen wird das Platin wasserstoffrei gehalten und behält seine elektromotorische Kraft. Mit Wasserstoff bedecktes

Platin wirkt nämlich gegen Zink viel schwächer elektromotorisch als reines.

Wenn man einen umgekehrten Strom durchschickt, so erscheint Sauerstoff am Platin und Wasserstoff am Zink und das Element polarisiert sich. Es ist also nur in der Richtung des eigenen Stromes konstant oder unpolarisierbar, nicht aber in der entgegengesetzten Richtung.

Der chemische Vorgang der konstanten umkehrbaren Elemente ist ein ausserordentlich einfacher: er besteht in der Substitution des einen Metalles in der Salzlösung durch das andere. In den nicht umkehrbaren Elementen ist er verwickelter; gewöhnlich steht das eine Metall in einer Säure und der Wasserstoff, welcher von demselben zur anderen Elektrode geht, wird dort durch irgend ein Oxydationsmittel in Wasser oder eine analoge Verbindung übergeführt.

Bei den umkehrbaren Elementen sind gewöhnlich zwei Flüssigkeiten vorhanden, welche sich berühren und an ihrer Vermischung möglichst gehindert werden müssen. Man erreicht das entweder durch poröse Scheidewände, oder durch Übereinanderlagerung nach dem spezifischen Gewicht, oder endlich, indem man durch Zumischung indifferenter Stoffe, wie Sand, Gyps, Papierzeug die freie Bewegung der Flüssigkeiten aufhebt. Besonders einfach werden diese Elemente, wenn eines der beiden nötigen Salze unlöslich ist. Alsdann ist nur eine Flüssigkeit vorhanden und eine Elektrode wird mit dem entsprechenden unlöslichen Salze bedeckt. Solche Elemente zeichnen sich durch eine grosse Konstanz ihrer elektromotorischen Kraft aus, so dass sie als leicht herzustellende Masselemente vielfache Verwendung haben. Hierher gehört das Element von Latimer Clark, Quecksilber mit Mercurosulfat bedeckt und Zink in konzentrierter Zinksulfatlösung, sowie das analoge von Helmholtz angegebene aus Quecksilber, Quecksilberchlorür, Zinkchlorid und Zink.

Die an konstanten Elementen gemessenen elektromotorischen Kräfte werden später im Anschluss an theoretische Untersuchungen über den Zusammenhang derselben mit den chemischen Vorgängen in der Kette besprochen werden.

21. **Das Voltasche Spannungsgesetz an konstanten umkehrbaren Ketten.** Aus den später ausführlich zu besprechenden Messungen von Fr. Streintz, F. Braun und A. Wright über die elektromotorischen Kräfte von konstanten Elementen nach dem Typus des Daniellschen, wo jedes Metall mit seinem gleichnamigen Salze in Berührung ist, folgt die zuerst von Raoult[1]) hervorgehobene Thatsache, dass

[1]) A. ch. ph. (4) 2, 345. 1864.

unter diesen Umständen die Metalle gleichfalls eine Spannungsreihe bilden. Die elektromotorische Kraft des Elements Zink-Kupfer-Sulfat (Zink in Zinksulfat und Kupfer in Kupfersulfat) ist z. B. gleich der Summe der elektromotorischen Kräfte von Zink-Cadmium-Sulfat plus Cadmium-Kupfer-Sulfat, oder von Zink-Eisen-Sulfat plus Eisen-Cadmium-Sulfat plus Cadmium-Blei-Sulfat plus Blei-Kupfer-Sulfat etc. Voraussetzung ist, dass die Lösungen äquivalente Konzentration haben.

Ich teile aus den Messungen von Streintz[1]) folgende in tabellarischer Form mit; die Zahlen sind auf Daniell = 100 bezogen und geben die elektromotorischen Kräfte zwischen den vor- und überschriebenen Metallen:

Sulfate.

	Hg	Ag	Cu	Bi	Co	Sn	Cd	Zn	Mg
Hg	0·0	0·0	— 33·0	— 49·9	— 64·0	— 90·3	— 99·3	— 132·8	— 200·8
Ag	0·0	0·0	— 33·6	— 49·7	— 62·9	— 88·9	— 101·4	— 132·6	— 201·1
Cu	33·0	33·6	0·0	— 16·5	— 29·4	— 55·6	— 67·6	— 100·0	— 167·5
Bi	49·9	49·7	16·5	0·0	— 12·9	— 40·2	— 51·2	— 83·5	— 149·2
Co	64·0	62·9	29·4	12·9	0·0	— 27·8	— 38·9	— 70·2	— 138·0
Sn	90·3	88·9	55·6	40·2	27·8	0·0	— 11·6	— 44·3	— 112·4
Cd	99·8	101·4	67·6	51·2	38·9	11·6	0·0	— 32·6	— 101·2
Zn	132·8	132·6	100·0	83·5	70·2	44·3	32·6	0·0	— 67·0
Mg	200·8	201·1	167·5	149·2	138·0	112·4	101·2	67·0	0·0

Bildet man in der vorstehenden Tabelle die Differenzen irgend zweier horizontaler oder vertikaler Reihen, so erhält man nahezu konstante Zahlen, wodurch das Vorhandensein der Spannungsreihe erwiesen ist.

Ähnliche Messungen hat Streintz mit Nitraten und Chloriden ausgeführt, doch gaben dieselben unmittelbar nach der Zusammenstellung andere Werte, als später. Ich teile nachstehend die bald nach der Zusammenstellung gemessenen elektromotorischen Kräfte. Es sind in diesem Falle nicht alle möglichen Kombinationen untersucht worden, sondern nur die mit Zink und Kupfer.

Nitrate.

	Ag	Cu	Ni	Bi	Co	Fe	Pb	Al	Sn
Cu	42·1	0·0	— 17·4	— 25·7	— 34·0	— 57·3	— 60·8	— 60·4	— 74·8
Zn	142·0	100·0	82·6	74·8	67·6	41·7	40·0	38·9	25·6

	Cd	Zn	Mg
Cu	— 81·8	— 100·0	— 159·1
Zn	17·5	0·0	— 58·1

Die elektromotorische Kraft zwischen Zink und Kupfer ist wieder gleich 100 gesetzt. Ähnliches gilt für die Kombinationen mit Chloriden

[1]) Wien. Ber. (2) 77, 21. März 1878 aus Wied. Elektr. I, 716.

Chloride.

	Au	Pt	Hg	Ni	Cu	Sb	Co	Bi	Sn
Cu	94·4	57·4	13·4	9·0	0·0	— 19·2	— 27·4	— 37·0	— 48·7
Zn	195·0	157·7	113·2	108·9	100	80·9	73·1	61·9	52·0

	Fe	Cd	Al	Zn	Mg
Cu	— 53·5	— 79·6	— 84·5	— 100	— 180·4
Zn	45·9	20·2	16·5	0·0	80·0

Auch hier bestätigt sich an den konstanten Unterschieden mit ziemlich grosser Annäherung das Spannungsgesetz.

Gleiche Ergebnisse lassen sich aus den Messungen von Braun und von A. Wright ziehen, so dass die Thatsache selbst ausser Zweifel steht. Auch lässt sie sich auf Grundlage des früher mitgeteilten Verhaltens, dass Metallsalze mit gleichen Säuren in äquivalenten Lösungen keine elektromotorischen Kräfte gegeneinander üben, ohne Weiteres voraussehen. Denn in einem derartigen Element besteht die elektromotorische Kraft nur aus der Summe der Potentialdifferenzen zwischen je zwei Metallen und ihren Salzlösungen, da durch die Berührung der letzteren keine Potentialdifferenz hervorgebracht wird.

Drittes Kapitel.
Massbeziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie.

1. Ältere Anschauungen. In einem galvanischen Element ist die Bewegung der Elektrizität an chemische Vorgänge gebunden, weil die Elektrolyte, welche in den Bestand solcher Elemente eingehen, nicht anders, als unter chemischer Zersetzung leiten können. Nach dem Gesetze von Faraday ist die Menge der durchgehenden Elektrizität proportional der chemisch umgewandelten Stoffmenge und für gleiche Äquivalente verschiedener Stoffe gleich gross.

Die chemische Energie, welche bei der Umwandlung äquivalenter Stoffmengen frei wird, ist indessen sehr verschieden, und ebenso die elektrische Energie, welche von verschiedenen galvanischen Elementen erzeugt wird. Beide stehen im Verhältnis von Ursache und Wirkung, und es tritt uns als nächstliegende Annahme die entgegen, dass beide äquivalent sind, oder dass sich die Energie des chemischen Vorganges im galvanischen Element vollständig in elektrische verwandelt.

Diese Annahme ist in der That von Helmholtz[1]) und W. Thomson[2]) gemacht worden. Sie führt zu folgenden Schlüssen.

Sei W die Wärmetönung, welche durch den chemischen Vorgang im Element hervorgerufen wird, bezogen auf ein Äquivalentgewicht der reagierenden Stoffe in Grammen. Durch den Vorgang wird eine ganz bestimmte Elektrizitätsmenge A in Bewegung gesetzt; die dabei auftretende Energie ist gleich dem Produkt derselben in die vorhandene elektromotorische Kraft E. Wird nun der Voraussetzung gemäss die elektrische Energie der chemischen gleich gesetzt, so muss sein

$$W = A . E$$

und da A bei allen beliebigen Ketten gleich gross ist, indem durch äquivalente chemische Vorgänge gleiche Elektrizitätsmengen transportiert werden, so folgt, dass die elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente sich verhalten müssen, wie die Wärmetönungen der entsprechenden chemischen Vorgänge.

Drückt man die obigen Grössen in absoluten Einheiten aus, so ist $A = 9654$ zu setzen (S. 473). Die Wärmemengen W sind, wenn sie in rationellen Kalorien (K) gegeben sind, mit 4153×10^6 zu multiplizieren, und man erhält dann durch Division von Q in W die elektromotorische Kraft in absoluten Einheiten. Dividiert man durch 10^8, so erhält man dieselbe in Volts; wir haben demnach in gewöhnlichen Einheiten, Volt und Kalorien

$$E = 0{\cdot}004302\, K.$$

Thomson prüfte seine Theorie am Daniellschen Element, für welches Joule $W = 240$ bis $250\, K$ gefunden hatte. Führt man die Multiplikation aus, so erhält man $E = 1{\cdot}032$ bis $1{\cdot}075$ V., während die elektromotorische Kraft bei unmittelbarer Messung sich zu $1{\cdot}114$ V ergeben hat. Diese Übereinstimmung veranlasste ihn, die Annahme, dass die chemische Energie im galvanischen Element sich vollständig in elektrische verwandele, als begründet anzusehen, und in der Folge ist dieselbe allgemein angenommen worden.

2. **Weitere Prüfung der Thomsonschen Theorie.** Die Autoren, welche sich zunächst damit befassten, über die Zulässigkeit der eben dargestellten Theorie auf experimentellem Wege Aufschluss zu erhalten, bezogen sich hauptsächlich auf das Daniellsche Element, für welches schon Thomson selbst die annähernde Übereinstimmung nachgewiesen hatte. Zunächst ist hier J. Bosscha[3]) zu nennen, welcher mittelst eines

[1]) Erhaltung der Kraft, S. 50. 1847.

[2]) Phil. Mag. (4) 2, 429. 1851.

[3]) Pogg. 101, 517. 1857.

von W. Weber in absolutem Masse gemessenen Widerstandes und des vom gleichen Autor herrührenden elektrochemischen Äquivalents des Wassers die elektrische Energie, die beim Auflösen von 1 g Zink im Daniellschen Element frei wird, auf 728·3 kal. berechnet, was für ein Äquivalent (= 32·7 g) 238 K ausmacht, während nach Thomsen die Wärmetönung 250 K beträgt.

Die weiteren Erörterungen desselben Autors, durch welche er mittelst ziemlich willkürlicher Annahmen auch in anderen Fällen auf Grundlage eines unsicheren Materials die Richtigkeit der Thomsonschen Theorie nachzuweisen sucht, mögen dahingestellt bleiben.

In der Folge hat sich Raoult[1]) mit ähnlichen Aufgaben beschäftigt, und ähnliche Ergebnisse erhalten. Doch zeigen sich schon bei diesen Messungen Abweichungen zwischen der „chemischen“ und der „voltaschen“ Wärme, d. h. zwischen der thermochemisch gemessenen Energiedifferenz und der aus der elektromotorischen Kraft berechneten, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Element	Chemische Wärme	Voltasche Wärme
1. Zn, $Zn SO^4$, $Cu SO^4$, Cu	232	233
2. Zn, $Zn \bar{A}^2$, $Pb \bar{A}^2$, Pb	156	124
3. Cu, $Cu N^2 O^6$, $Ag N^2 O^6$, Ag	163	98
4. Zn, $ZnSO^4$, $H^2 SO^4$, H^2	184	146
5. Fe, $Fe SO^4$, $Cu SO^4$, Cu	191	146
6. Zn, $H^2 SO^4$, $H N O^3$, Pt	433	406
7. Zn, K OH, $H N O_3$, Pt	472	502
8. Zn, K OH. $Cu SO^4$, Cu	302	323
9. Cu, $Cu SO^4$, $H^2 Cl^2$, Cl^2	292	261

Beim Element Nr. 4 entwickelte sich der Wasserstoff an Platin, bei Nr. 9 das Chlor an Retortenkohle. Die Wärmetönungen der meisten Elemente sind direkt im Kalorimeter gemessen worden, während sie Strom gaben, so dass über den Wert kein Zweifel, herrührend von der Unkenntnis über die Beschaffenheit des chemischen Vorgangs, bestehen bleibt.

Wie man sieht, kann selbst bei der Annahme weiter Fehlergrenzen (Raoult schätzt sie auf 1 Procent, was wahrscheinlich etwas zu niedrig ist) von einer völligen Gleichheit der chemischen und voltaschen Wärme keine Rede sein. Die Unterschiede belaufen sich bis auf 60 Prozent bei der Kupfer-Silber-Kette, und es ist besonders auffällig, dass beim Groveschen Element die voltasche Wärme grösser ist, als die chemische; das Element arbeitet also unter Abkühlung.

[1]) A. ch. ph. (4) 4, 392. 1865.

Raoult ist noch geneigt, diese Abweichungen von der Thomsonschen Theorie „sekundären“ Reaktionen in der Kette zuzuschreiben, doch äussert er sich nicht darüber, welcher Art sie sind. Auch kann Vorgängen, deren Wirkung die erwarteten Zahlen in diesem Betrage abweichend macht, schwerlich mehr ein sekundärer Charakter zugeschrieben werden.

Von ähnlicher Beschaffenheit sind die Ergebnisse der Messungen von Julius Thomsen.[1]) Derselbe hat mit grosser Sorgfalt alle erforderlichen Konstanten selbst gemessen und gelangt zu folgender Vergleichstafel, wobei sowohl die Wärmetönung, wie die elektromotorische Kraft des Daniellschen Elements, welche nach Thomsens Messungen im Verhältnis 501:503 stehen, als Einheit benutzt worden sind:

	Chemische Energie	Elektrom. Kr.
Zn, H^2SO^4, $CuSO^4$, Cu	1·00	1·00
Zn, H^2SO^4, $CdSO^4$, Cd	0·33	0·33
Zn, H Cl, Ag Cl, Ag	1·08	1·065
Zn, H^2SO^4, $HNO^3.7H^2O$, C	1·65	1·69
Cu, H^2SO^4, $CrO^3.H^2SO^4$, C	1·99	1·85
Zn, H^2SO^4, HNO^3. C	0·92	0·88
Cu, H^2SO^4, $HNO^3.7H^2O$, C	0·65	0·73
Fe, $FeCl^2$ Aq, Fe^2Cl^6 Aq, C	0·89	0·90

Infolge der Auswahl der Ketten sind hier die Abweichungen viel geringer, als bei Raoult, doch überschreiten sie weit die Fehlergrenzen der Messungen Thomsens. Derselbe hat die Wärmetönungen nicht unmittelbar beobachtet, sondern aus seinen anderweitigen thermochemischen Messungen berechnet, so dass dadurch immerhin einige der vorhandenen Abweichungen ihre Erklärung finden mögen, doch kann man die Zahlen auch keineswegs als besonders gute Beweise für die Thomsonsche Theorie ansehen.

3. **Die Kette von Paalzow.** Bei einer Untersuchung über Flüssigkeitsketten fand Paalzow eine Kombination von Zinksulfat, Salzsäure, Zinkacetat, Zinksulfat, in welcher die chemischen Prozesse nur Wärmeabsorption verursachen, wovon er sich durch unmittelbares Vermischen der Bestandteile überzeugte. Trotzdem erzeugt diese Kette einen kräftigen Strom.

Diese Thatsache ist mit der Annahme, dass die elektrische Energie der Hydroketten das Äquivalent der thermochemischen Energie des Vorganges sei, ganz unvereinbar. Denn die thermochemische Energie ist

---

[1]) Wied. 11, 246, 1880.

[2]) Pogg. Jubelbd., 647. 1874.

hier negativ; es wird beim chemischen Vorgang Energie von aussen aufgenommen. Trotzdem entsteht ein Strom; die für denselben erforderliche Energie muss an den Kontaktstellen der verschiedenen Flüssigkeiten verschwinden und die Kette muss sich, wenn der Strom geschlossen ist, noch mehr abkühlen, als wenn der chemische Vorgang ohne Strombildung stattfände.

Hieraus geht unzweifelhaft hervor, dass die auf thermochemischem Wege gemessenen Energieunterschiede nicht das Mass der für Stromarbeit verfügbaren Energie darstellen, und dass somit die Thomsonsche Theorie mit den Thatsachen in Widerspruch steht.

4. **Untersuchungen von F. Braun.** Die Beobachtung von Paalzow blieb trotz ihrer Bedeutung ganz unbeachtet. Erst ein Jahr später begann F. Braun [1]) zunächst auf theoretischem Wege andere Bedenken gegen Thomsons Theorie vorzubringen. Elektrische Energie ist frei verwandelbar. Sie kann, theoretisch gesprochen, völlig in mechanische Energie übergeführt werden. Die thatsächliche Überführung ist nur eine Frage der Praxis und ist um so vollständiger, je zweckmässiger die Anordnungen sind. Ginge nun chemische Energie, wie sie thermochemisch gemessen wird, vollständig und ohne Rückstand in elektrische über, so müsste sie gleichfalls von der Beschaffenheit der mechanischen oder elektrischen Energie sein, und sich gleichfalls frei verwandeln lassen.

Dem widerspricht zunächst, dass von Verwandlungen chemischer Energie in mechanische überhaupt kein kontrolierbares Beispiel hat gefunden werden können. Dem widerspricht aber ferner, dass die chemische Energie nicht, wie mechanische oder elektrische von der Temperatur unabhängig ist, sondern im allgemeinen mit wachsender Temperatur bis Null abnimmt. Aus 2 g Wasserstoff und 16 g Sauerstoff lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur eine Energie von 684 K gewinnen, wenn man sie zu Wasser sich vereinigen lässt. Bei etwa 10000° kann man aus beiden Gasen gar keine Energie gewinnen, weil das Wasser bei dieser Temperatur vollständig dissociiert ist, und jene sich daher überhaupt nicht vereinigen.

Man muss daraus schliessen, dass die chemische Energie nicht den Charakter der mechanischen oder elektrischen, sondern den der thermischen Energie hat. Beachtet man, dass die chemische Energie, um in mechanische überzugehen, zunächst immer als Wärme auftritt, so wird die Hypothese nahegelegt, dass überhaupt der Übergang der che-

---

[1]) Wied. 5, 188. 1878.

mischen Energie in andere Formen durch die Zwischenstufen der Wärme erfolge. Wärme aber ist nicht vollständig verwandelbar, sondern nur zu einem Bruchteil, der durch die absolute Temperatur des Überganges oder der Übergänge bestimmt wird (S. 383).

Aber auch abgesehen von dieser Hypothese folgt, wie erwähnt, aus der Abhängigkeit der chemischen Energie von der Wärme, dass auch die erstere nur bedingt und theilweise in andere Energieformen übergeführt werden kann. Vermöge dieser Abhängigkeit kann man nämlich leicht umkehrbare Kreisprozesse ersinnen, bei welchen die chemische Energie vollständig in thermische übergeht und umgekehrt. Wäre nun jene frei verwandelbar, so könnte man durch einen solchen Prozess die Wärme in eine frei verwandelbare Form überführen, und hätte somit die Möglichkeit, Wärme vollständig in z. B. mechanische Energie zu verwandeln, was dem zweiten Hauptsatz widerspricht. Somit muss die chemische Energie von der Form der Wärme, d. h. nur teilweise in andere Energieformen überführbar sein.

5. **Experimentelle Prüfung.** An die theoretischen Erörterungen knüpfte F. Braun[1]) im Jahre 1882 ausgedehnte Experimentaluntersuchungen. Er stellte eine grosse Zahl konstanter Elemente aus Metallen und den Lösungen ihrer gleichnamigen Salze zusammen und mass die elektromotorische Kraft derselben einerseits mit einem Thomsonschen Quadrantelektrometer, andererseits mittelst eines Galvanometers, indem er das fragliche Element mit einem Daniell verband und nach Einschaltung eines sehr grossen Widerstandes den Galvanometerausschlag a bestimmte; alsdann wurden die Verbindung des Elements mit dem Daniell umgekehrt bewerkstelligt und der neue Ausschlag b abgelesen. Bezeichnet man die elektromotorische Kraft des Elements mit x, die des Daniells mit D, so ist $a = c(x + D)$ und $b = c(x - D)$ und $\frac{a+b}{a-b} = \frac{x}{D}$; man erhält so die gesuchte elektromotorische Kraft bezogen auf die des Daniellschen Elements.

Die Versuchselemente wurden hergestellt, indem das eine Metall mit der zugehörigen Flüssigkeit in ein kleines Becherglas gebracht wurde. Das andere Metall befand sich mit seiner Lösung in einem abgesprengten Probirröhrchen, das mit Blase verbunden war, und in dem Becherglase aufgehängt wurde.

Die Lösungen enthielten in einem Liter solche Metallmengen, welche einem Gramm Wasserstoff äquivalent sind, und sind als normale ($\frac{1}{1}$) be-

[1]) Wied. 16, 561. 1882 und ib. 17, 593. 1882.

zeichnet. Daneben wurden noch zehnfach verdünntere Flüssigkeiten ($\frac{1}{10}$) benutzt.

Ausser den Elementen nach dem Typus des Daniellschen hat Braun noch viele andere untersucht, in welchen die Salze nicht die gleiche Säure enthielten. Alsdann wurden meist die entsprechenden freien Säuren zwischengeschaltet.

Die Berechnung der Wärmevorgänge in der Kette ist bei den Elementen nach dem Typus des Daniellschen sehr einfach. Es handelt sich nur um die Verdrängung eines Metalles durch ein anderes, und man erhält die gesuchte Zahl, wenn man die Bildungswärmen der beiden Salze in wässeriger Lösung von einander abzieht. Man kann das auch übersehen, wenn man sich die Vorgänge in der Kette vergegenwärtigt. Zunächst ist gegeben

$$Cu, CuSO^4Ag, ZnSO^4Ag, Zn$$

und nach dem Durchgang von zwei Äquivalenten Elektrizität (vgl. S. 462)

$$2Cu, ZnSO^4Ag, ZnSO^4Ag.$$

Die Wärmetönung, welche dem Vorgang entspricht, wird gefunden, indem man von den Bildungswärmen der Stoffe nach dem Durchgange des Stromes die Bildungswärme der ursprünglichen Stoffe abzieht. Thut man das, so bleibt die Bildungswärme des Zinksulfats minus der des Kupfersulfats, wie oben angegeben.

Ausser diesen typischen Ketten wurden noch zahlreiche andere zusammengestellt, welche etwas komplizierter zu berechnen sind; ich gehe weiter nicht auf sie ein, da das Erforderliche aus jenen theoretisch einfachsten Zusammenstellungen gefolgert werden kann.

Der numerische Vergleich der in Kalorien ausgedrückten Wärmetönungen mit den elektromotorischen Kräften, welche auf die des Daniellschen Elements bezogen sind, wird durch einen Zufall sehr erleichtert. Die Wärmetönung des Daniellschen Elements ist gleich dem Unterschiede der Bildungswärmen von Zink- und Kupfersulfat; dieser aber beträgt nach Thomsens Messungen 501 *K*. Vernachlässigt man die sehr kleine Abweichung von der runden Zahl, so ist die theoretisch berechnete elektromotorische Kraft, bezogen auf Daniell = 1000 gleich der doppelten Wärmetönung in rationellen Kalorien *K*. Beide Werte werden gleich, wenn man die Wärmetönungen auf so viel Substanz bezieht, als vier Atomen Wasserstoff äquivalent ist.

6. **Messungen.** Die nachstehenden Tabellen enthalten die Werte, zu denen Braun gelangt ist. In erster Reihe stehen die chemischen Zeichen der Metalle; dieselben sind in die normalen Lösungen ihrer Salze

getaucht. Sind $\frac{1}{10}$ normale Lösungen angewendet, so ist das durch Hinzufügung von ($\frac{1}{10}$) angedeutet. Dasjenige Metall, welches positiv wird, ist zuletzt genannt. Darauf folgen die elektromotorischen Kräfte; unter El die mit dem Elektrometer, unter G die mit dem Galvanometer bestimmten. Wo nur der erste Ausschlag des letzteren benutzt wurde, steht ein Ausrufungszeichen. Alsdann folgt unter Q die Wärmetönung des Vorganges, bezogen auf die mit 4H äquivalente Menge

I. Schwefelsaure Salze.

	El.	G.	Q
Zn, Cu	—	989	1000
Zn amalg., Cu	—	1000	1000
Cd, Cu	674	685	670
„ „ (1/10)	673	—	
Zn, Cd	—	307	330
Mg, Cu	1607	1571	
„ „ (1/10)	1585	—	2480
Mg, Cd	893	822—881	1810
„ „ 1/10	730—860	—	
Cd, Fe	93	61—135	— 72
„ „ 1/10	123	—	
Zn, Fe	365	381—400	260
Fe, Cu[1])	—	586	744
Zn, Ag (1/10)	1372	—	1712
Cd, Ag	1034	1036	1382
Cu, Ag[1])	364	361	712

II. Salpetersaure Salze.

	El.	G.	Q
Zn, Cu	—	898	1004
„ „ (1/10)	864	—	
Cd, Cu	—	651! 658	672
Zn, Cd	—	240	332
Mg, Zn	—	526—545!	1480
Mg, Cd	—	807—770	1810
Mg, Cu	—	1350—1470	2480
Zn, Ag	1243	1300—1330	1716
„ „ (1/10)	1223—1231	—	
Cd, Ag	1027	1053—976	1384
„ „ (1/10)	991	—	
Cu, Ag	—	395	712
Pb, Ag	—	857	1204
„ „ (1/10)	828	—	

III. Essigsaure Salze.

	El.	G.	Q
Zn, Cu	—	964—972	1008
Cd, Cu	—	674—682	714

---

[1]) Schwefelsäure zwischen geschaltet.

Zn, Cd	—	301—305	300
Mg, Zn	—	730—776	1510
Mg, Cd	—	978	1810
Mg, Cu	—	1500	2520
Zn, Pb	491	491	700
„ „ (1/10)	520	—	
Cd, Pb	217	206!	404
„ „ (1/10)	217	—	
Pb, Cu	447	456!	310
„ „ 1/10	454	—	

IV. Chloride.

Zn, Cu	—	966	1006
Cd, Cu	—	694—698	672
Zn, Cd	—	260	334
Mg, Zn	—	540—570	1480
Mg, Cd	—	828	1814
Mg, Cu	—	1529	2480

V. Bromide und Jodide.

Zn, Cu	—	1030	1004
Zn, Cd	—	230!	332
Zn, Cd (Jodide)	—	285!—238	332

Ausser den vorstehenden umkehrbaren Elementen sind noch zahlreiche Anordnungen untersucht worden, welche nicht umkehrbar sind.

Da die Rechnungen nicht immer zweifellos sind, gebe ich die Zahlen nicht wieder.

7. **Diskussion.** Ein Blick über die letzte Spalte der Tabellen lässt erkennen, dass die Thomsonsche Theorie in den meisten Fällen mit den Thatsachen in Widerspruch steht. Nur die Ketten mit den Sulfaten und Acetaten von Zink, Kupfer und Cadmium zeigen so kleine Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung, dass man sie als der Theorie entsprechend ansehen kann.

Wir nehmen einstweilen an, dass die gesamte Energie des chemischen Vorganges dieser Ketten sich in elektrische Energie umsetzt. Kombinieren wir jedes der Metalle mit Blei in den Lösungen der Acetate, so ist

Kette	Elektromotorische Kraft	Wärmetönung
Zn, Pb	491—520	700
Cd, Pb	211—222	404
Pb, Cu	438—464	310

Wie man sieht, ist die elektromotorische Kraft sehr viel geringer, als sie nach der Thomsonschen Theorie sein sollte. Man könnte einwenden, dass an der Bleielektrode sekundäre Vorgänge stattfinden, durch welche

eine Polarisation erzeugt und die elektromotorische Kraft heruntergedrückt wird. Indessen hat Braun sich überzeugt, dass auch nach 24-stündigem Durchleiten elektrischer Ströme von der benutzten Stärke zwischen Bleielektroden keine Polarisation entsteht, welche grösser als eine Einheit (D = 1000) ist. Blei in Bleiacetat verhält sich somit in diesen Ketten so, als wäre die Bildungswärme des letzteren etwa 200 *K* kleiner, als sie thatsächlich ist.

Ganz dasselbe gilt für die Ketten aus den genannten drei Metallen mit Silber in der Lösung ihrer Sulfate. Dort zeigen sich Unterschiede von etwa 350 Einheiten.

Bei diesen Elementen ist die elektrische Energie kleiner, als die dem Vorgang entsprechende thermische. Dieselben werden sich also beim Stromschluss stärker erwärmen, als ihrem inneren Widerstande im Verhältnis zum äusseren entspricht. Es giebt aber auch Elemente, bei welchen das umgekehrte stattfindet. Cadmium und Eisen in ihren Sulfaten geben eine Kette, in der das Eisen positiv ist; es wird während der Wirkung derselben Cadmium gelöst und Eisen ausgeschieden. Die Bildungswärme des Eisensulfats ist aber grösser, als die des Cadmiumsulfates; nach der Thomsonschen Theorie müsste daher der Strom umgekehrt gehen, es müsste Eisen gelöst und Cadmium ausgeschieden werden. Die Kette arbeitet also unter Wärmeverbrauch und kühlt sich während des Stromdurchganges ab.[1]) Ähnlich verhält sich die Kette Zink und Eisen; sie giebt etwa 400, während nach Thomson die elektromotorische Kraft nur 260 betragen dürfte. Dagegen giebt Eisen-Kupfer eine kleinere elektromotorische Kraft, als sich aus den Wärmetönungen berechnet.

In einer späteren Arbeit teilt Braun[2]) noch eine ganze Reihe von Ketten mit, welche unter Wärmeverbrauch arbeiten; es sind Kombinationen mit Quecksilberhalogenverbindungen:

	E	Q	Diff.
Zn, Zn Cl^2, Hg^2 Cl^2, Hg	1010	604	+ 414
Zn, Zn Br^2, Hg^2 Br^2, Hg	1040	453	587
Zn, Zn J^2, Hg^2 J^2, Hg	700	242	458
Cd, Cd Cl^2, Hg^2 Cl^2, Hg	654	213	441
Cd, $CdBr^2$, Hg^2 Br^2, Hg	750	122	628
Cd, Cd J^2, Hg^2 J^2, Hg	445	— 90	535
Cu, $CuBr^2$, Hg^2 Br^2, Hg	0	— 550	+ 550

[1]) Vorausgesetzt ist, dass die Wärmeentwicklung durch den Leitungswiderstand klein genug ist.

[2]) Wied. Ann. 17, 635. 1882.

In der vorletzten Kette hat der Strom die entgegengesetzte Richtung gegenüber der Rechnung auf Grund der Wärmetönung, in der letzten ist er Null trotz der thermischen Differenz. Angesichts so grosser Unterschiede — die beobachteten elektromotorischen Kräfte betragen unter Umständen das sechsfache der aus der Reaktionswärme berechneten Zahl — und der Unzweideutigkeit der chemischen Vorgänge kann ich nicht G. Wiedemanns Hoffnung teilen, dass die Abweichungen der Thatsachen von der Thomsonschen Theorie durch „sekundäre Reaktionen“ werden Erklärung finden.[1]

Ähnliche Messungen hat A. Wright in grosser Zahl gemacht und in einer Reihe von Abhandlungen[2] veröffentlicht.

8. **Theorie des elektromotorischen Nutzeffekts.** Zur Erklärung der vorstehend beschriebenen Erscheinungen nimmt F. Braun[3] an, dass beim Übergang chemischer Energie in solche strömender Elektrizität nur ein Teil jener die Umwandlung erfahre, während ein anderer Teil unmittelbar in Wärme übergeht, ähnlich wie bei der Verwandlung von Wärme in Arbeit nur ein Teil der Wärme sich in Arbeit überführen lässt, während ein anderer Teil auf niedere Temperatur herabgeht.

Die elektromotorische Kraft zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit müsste demgemäss stets nur einen Bruchteil der nach Thomsons Theorie zu berechnenden betragen. Dass dennoch höhere Werte auftreten, rührt nach dem Genannten daher, dass in den gewöhnlichen Ketten zwei Metalle mit ihren Salzen kombiniert sind; während des Stromdurchganges findet gleichzeitig die Bildung des einen Salzes und die Zerlegung des anderen, also Lösung des einen Metalls und Abscheidung des anderen statt. Indem nun Braun diese elektrolytischen Vorgänge als umkehrbar im Sinne der mechanischen Wärmetheorie ansieht, drückt er die elektromotorische Kraft E einer derartigen Kette durch die Formel

$$E = xQ_1 - yQ_2$$

aus, wo Q_1 die Wärmetönung bei der Bildung des einen, Q_2 die bei der Bildung des anderen Salzes ist; x und y sind ächte Brüche, die von der Natur der Verbindung abhängen; da x und y zwischen 0 und 1 wechseln kann, so kann $xQ_1 - yQ_2$ Werte zwischen 0 und Q_1 annehmen, und auch zufällig gleich $Q_1 - Q_2$ werden, wie die Thomsonsche Theorie verlangt. Die eben hervorgehobene Annahme der Umkehrbarkeit der

[1]) Elektriz. II, 892.

[2]) Phil. Mag. seit 1884.

[3]) Wied. 5, 199. 1878.

elektrolytischen Vorgänge beansprucht, dass im allgemeinen zur elektrolytischen Zerlegung einer Verbindung nur ein Teil der erforderlichen Energie in Form von Stromarbeit zugeführt zu werden braucht; der fehlende Anteil wird der elektrolytischen Flüssigkeit als Wärme entzogen und diese kühlt sich ab. Es sind Ketten denkbar, in denen $xQ_1 < yQ_2$ ist; in solchen muss der Strom eine Richtung haben, die der aus den Wärmetönungen berechneten entgegengesetzt ist, und sie müssen, während der Strom durchgeht, eine Abkühlung erfahren.

Durch die gemachten Annahmen vermag Braun also die von ihm beobachteten Erscheinungen insofern zu erklären, als beide nicht im Widerspruch stehen. Zu einer numerischen Prüfung dieser Theorie ist aber die Kenntnis der Faktoren x und y erforderlich. Braun nennt dieselben die Faktoren des elektromotorischen Nutzeffekts. Aus den oben mitgeteilten Messungen lassen sich diese Grössen nicht ableiten, da immer eine Gleichung zu wenig erhalten wird, um die Unbekannten x, y, z . . . . zu finden. Dagegen genügt die Kenntnis eines einzigen Wertes x, um vermittelst passend zusammengestellter Ketten alle anderen Nutzeffektsfaktoren zu bestimmen.

Zu einer annähernden Kenntnis dieser Zahlen gelangt Braun mittelst solcher Ketten, in welchen eine der Grössen Q möglichst klein ist. Indem man den entsprechenden Faktor, etwa y, einmal gleich Eins und einmal gleich Null setzt, erhält man für den anderen Faktor x zwei Grenzwerte, zwischen welchen die gesuchte Zahl liegen muss. So berechnet er aus den Ketten mit Silbersulfat, dessen Bildungswärme (aus Ag_2, O und SO^3Aq) 41 in den angenommenen Einheiten beträgt, folgende Grenzwerte für x:

	$ZnSO^4$	$FeSO^4$	$CdSO^4$	$CuSO^4$
y = 1	0·83	0·81	0·81	0·68
y = 0	0·64	0·60	0·58	0·32

und ebenso für die Nitrate:

	ZnN^2O^6	PbN^2O^6	CdN^2O^6	CuN^2O^6
y = 1	0·78	0·88	0·78	0·70
y = 0	0·62	0·63	0·58	0·38

9. **Bestimmung des Nutzeffekts.** Zuerst von F. Exner[1]) sind Zusammenstellungen von Kohle und einem Metall in Brom oder Jod zum Zweck der Bestätigung der Thomsonschen Theorie untersucht worden. F. Braun[2]) hat diese Messungen mit sorgfältig gereinigtem

[1]) Wied. 15, 412. 1882.

[2]) Wied. 17. 593. 1882.

Material wiederholt und sehr starke Abweichungen von Exners Werten erhalten.

In derartigen Ketten findet beim Stromdurchgang nur ein einziger chemischer Vorgang, die Bildung des Metallhaloids, statt, dessen Wärmetönung nach Thomsons Theorie unmittelbar der elektromotorischen Kraft proportional sein soll. Thatsächlich hat Braun die letztere meist viel kleiner gefunden, entsprechend seiner Theorie des elektromotorischen Nutzeffekts. Gleichzeitig aber gaben diese Beobachtungen das Mittel ab, den letzteren unmittelbar zu messen, denn ist E die beobachtete elektromotorische Kraft und Q die Wärmetönung des Vorganges, beide in korrespondierenden Einheiten (S. 474) ausgedrückt, so ist der elektromotorische Nutzeffekt $x = \frac{E}{Q}$.

Die Einzelheiten der sehr sorgfältigen Messungen Brauns an derartigen Ketten müssen im Original nachgesehen werden. Ich gebe hier die von dem Autor berechneten Tabellen der „Arbeitsfähigkeit" xQ der Chlor-, Brom- und Jodmetalle, sowie ihrer Nutzeffekte (besser Nutzungskoeffizienten) x.

Chlormetalle.

	Q	x Q	x
$Zn Cl^2 Aq$	226	195	0·86
$Cd Cl^2 Aq$	187	159	0·83
$Ag^2 Cl^2$	118	97	0·83
$Cu^2 Cl^2$	132	99	0·75
$Fe Cl^2 Aq$	200	151	0·75
$H Au Cl^4 . Aq$ [1])	42	24	0·57
$Hg^2 Cl^2$	165	94	0·57
$H^2 Pt Cl^6 Aq$ [2])	85	41	0·49

Brommetalle.

	Q		x Q	x	
$Zn Br^2 Aq$	182	198	167	0 92	0·84
$CdBr^2 Aq$	149	165	138	0·91	0·84
$Ag^2 Br^2$	91	107	85	0·94	0·79
$Pb Br^2$	129	145	118	0·91	0·79
$Hg^2 Br^2$	137	153	63	0·46	0·41

Von den beiden Spalten unter Q und x bezieht sich die erste auf flüssiges, die zweite auf gasförmiges Brom.

---

[1]) Wärmetönung Au + 3 Cl + H Cl Ag.

[2]) Braun rechnet Pt + 4 Cl + H Cl Ag.

Jodmetalle.

	Q		x Q	x	
$Zn J^2 Aq$	121	143	118	0·97	0·83
$Cd J^2 Aq$	88	110	93	1·05	0·84
$Ag^2 J^2$	55	77	60	1·09	0·78
$Hg^2 J^2$	97	119	48	0·50	0·41

Hier bezieht sich die erste Spalte unter Q und x auf festes, die zweite auf gasförmiges Jod. Die Ursache, warum die Wärmetönung auf gasförmiges Jod berechnet ist, liegt darin, dass für festes der Koeffizient x grösser als Eins wird, nämlich 1·05 für $Cd J^2 Aq$ und 1·09 für $Ag^2 J^2$. Braun kann es nach seiner Theorie nicht für möglich halten, dass x grösser als Eins wird und ist daher der Meinung, dass die Wärmetönung für gasförmiges Jod berechnet werden müsse. Zur Unterstützung dieser bedenklichen Annahme weist Braun darauf hin, dass wenn man die Verbindungswärmen auf den gasförmigen Zustand bezieht, bei allen drei Halogenen die Metalle, nach den Nutzungskoeffizienten geordnet, in derselben Reihenfolge erscheinen, was nicht mehr stattfindet, wenn man flüssiges Brom und festes Jod in Rechnung bringt.

Zum Schluss seiner Abhandlung giebt Braun eine schematische Übersicht der Arbeitsfähigkeiten. Die Zahlen sind Kalorien K, bezogen auf mit 4H äquivalente Mengen:

	Cl^4	Br^4	$S^2 O^8$	$N^4 O^{12}$	J^4
Zn^2	1950	1670	1760—1360	1600—1270	1180
Cd^2	1590	1380	1430—1040	1330—1000	940
Fe^2	1510	—	1360—950	— —	—
Pb^2	—	1180	—	1190—850	—
Cu^2	990	630	760—360	740—400	—
Ag^4	970	850	—	—	600
Hg^4	940	630	—	—	480
Pt	410	—	—	—	—
$Au^1/_3$	240	—	—	—	—

Der Autor hebt hervor, dass diese Zahlenreihen die Reihenfolge der chemischen Reaktion (Verdrängung eines Metalles durch ein anderes) angeben, während die Reihe der Wärmetönungen mehrfach abweicht. So hat z. B. Quecksilberchlorür eine grössere Bildungswärme als Kupferchlorid, und wird dennoch durch Kupfer zerlegt. Die von Berzelius zuerst dargelegte Idee, dass die elektrische Spannungsreihe auch die Reihe der chemischen Verwandtschaft darstelle, findet sich hier bestätigt. Eine Polemik gegen Berthelots „Prinzip der maximalen Arbeit“ wird an anderer Stelle erwähnt werden, ebenso der allgemeine Schluss

des Autors, dass alle chemischen Reaktionen in dem Sinne verlaufen, dass die „Arbeitsfähigkeit“ abnimmt.

10. **Bemerkungen zur Theorie des elektromotorischen Nutzeffekts.** Die Koeffizienten x und y der Theorie von Braun haben nur eine zweifelhafte Bedeutung. Sie stellen, wie erwähnt, den Bruchteil der Wärmeentwicklung Q durch den chemischen Vorgang der Kette dar, welcher in elektrische Energie übergeht; die Grösse Q aber lässt sich nicht unzweideutig berechnen. Um z. B. Q für gelöstes Kupfersulfat zu finden, denkt Braun sich dieses aus Kupfer, Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid plus Wasser entstanden, nach Thomsons Bezeichnung (Cu, O, SO^3Aq); Kupferchlorid lässt er aber aus Kupfer, Chlor und Wasser entstehen, (Cu, Cl^2, Ag). Es ist klar, dass diese beiden Vorgänge gar nicht vergleichbar sind. Die Bildung des Kupfersulfats müsste auf (Cu, SO^4, Aq) bezogen werden, um mit der des Chlorids in Parallele gestellt zu werden; dies ist aber nicht ausführbar, weil die Bildungswärme der Gruppe SO^4 unbekannt ist.

Diese Schwierigkeit bezieht sich nicht nur auf die Theorie von Braun, sondern auch auf die ursprüngliche von Thomson. Für die Berechnung der Ketten kommt sie allerdings nicht in Betracht, weil sich die Unbekannten aus den Differenzen der Bildungswärmen regelmässig herausheben. Wohl aber muss die analoge Frage aufgeworfen werden, ob man nicht die Bildungswärme der Verbindungen auf die einzelnen Atome der Elemente und nicht, wie gewöhnlich geschieht, auf die molekularen Aggregate, als welche die freien Elemente angesehen werden müssen, zu beziehen hat. Man kennt die zur Zerlegung der Molekeln der Elemente in einzelne Atome erforderliche Wärmemenge zur Zeit noch fast gar nicht, und es ist darauf hingewiesen worden,[1]) dass die Annahme von Thomson, die gesamte chemische Arbeit gehe in elektrische Energie über, trotz der Abweichung der Messungen von den gewöhnlichen Wärmetönungen, doch für die auf einzelne Atome bezogenen Wärmetönungen wahr sein kann.

Die letzte Erwägung scheint gegen die Analogie zu verstossen. Da die Verbindung gleichnamiger Atome zu Molekeln nach allem, was darüber bekannt ist, von der ungleichnamiger Atome in nichts wesentlich verschieden ist, so kann man nicht absehen, warum jener Vorgang elektromotorisch unwirksam sein soll, wenn dieser wirksam ist.

All diese Schwierigkeiten werden, wenn auch nicht endgültig beseitigt, so doch auf das ihnen zukommende Gebiet zurückgeschoben,

[1]) Wiedemann, Elektr. II, 892.

wenn man von einer Beziehung der Arbeitsfähigkeit auf die Wärmetönung absieht, und als wesentlich und massgebend die Werte der Arbeitsfähigkeit für sich in Betracht zieht. Diese erscheinen dann als die elektromotorischen Konstanten der chemischen Vorgänge; ihre Bestimmung ist von massgebender Wichtigkeit für die Kenntnis der elektromotorischen Kräfte der Ketten, welche sich allgemein als Differenzen der Arbeitsfähigkeiten der beiden entgegengesetzt verlaufenden Vorgänge erweisen müssen. Die thermodynamische Bedeutung der Arbeitsfähigkeiten Brauns deckt sich mit dem von Helmholtz[1]) freie Energie genannten, unbeschränkt in andere Energieformen verwandelbaren Anteil der Gesamtenergie, dessen Beziehung zu den thermisch messbaren Energiedifferenzen im allgemeinen unbekannt ist und nur in vereinzelten Fällen sich theoretisch hat berechnen lassen.

11. **Einige Folgerungen.** Die experimentelle Prüfung der Theorie von Braun ist daher eine Aufgabe von grossem wissenschaftlichem Interesse. Deshalb sollen noch einige Folgerungen aus derselben entwickelt, und so weit als ausführbar, mit der Erfahrung verglichen werden.

Nennt man die Arbeitsfähigkeit L, so soll die elektromotorische Kraft E einer Kette durch den Unterschied zweier L-Werte dargestellt werden, von denen der eine der vorhandenen chemischen Verbindung, der anderen der gleichzeitigen chemischer Zerlegung entspricht, $E = L_1 - L_2$. Im Daniellschen Element bezieht sich z. B. L_1 auf die Bildung des Zinksulfats, $-L_2$ auf die Zerlegung des Kupfersulfats. Die einzelnen L-Werte können naturgemäss nur von dem individuellen chemischen Vorgange, nicht aber von der anderen, zwar gleichzeitig aber räumlich getrennt verlaufenden abhängig gedacht werden. Daraus folgt aber, dass die Metalle, wenn jedes von ihnen in die Lösung seines Salzes mit einer und derselben Säure taucht, eine Spannungsreihe bilden müssen. Denn seien L_1 L_2 L_3 die Arbeitsfähigkeiten dreier Metalle z. B. für ihren Übergang in Sulfate, so ist die elektromotorische Kraft einer Kette der beiden ersten in ihren Sulfaten $E = L_1 - L_2$, die der beiden letzten $E' = L_2 - L_3$ und die des ersten und letzten $E'' = L_1 - L_3$, woraus folgt, dass $E + E' = E''$ sein muss, wie es dem Spannungsgesetz entspricht. Gleiches gilt für beliebig viele Metalle.

Dieser Satz ist in weitem Umfange gültig, wie schon oben (S. 503) hervorgehoben wurde. Eine weitere Prüfung lässt sich an den Messungen von Braun bewerkstelligen, welche auf S. 512 und 513 verzeichnet sind. Da sich die Rechnungen mit einem Blick ausführen lassen, so

---

[1]) Math. u. naturw. Mitt. d. Berl. Ak. I, 7. 1882.

gebe ich sie nicht einzeln wieder. Man überzeugt sich bald, dass auch hier die oben gezogene Schlussfolgerung sich mit ziemlicher Annäherung bestätigt. Ausnahmen zeigen sich bei den Messungen mit Magnesium; diese sind aber vom Autor von vornherein zweifelhaft erklärt worden, da kein reines Metall hat benutzt werden können. Die übrigen Unterschiede können füglich auf Unterschiede in der Beschaffenheit der Metalle und der Lösungen zurückgeführt werden.

Eine weitere Bestätigung, bei welcher die letzterwähnten Fehlerquellen eliminiert sind, bilden die schon früher erwähnten Messungen von Poggendorf (S. 481) an verschiedenen Metallen, welche in die gleiche Flüssigkeit tauchen. Die elektromotorischen Kräfte sind auch hier als durch die Arbeitsfähigkeiten der entsprechenden Salzbildungen bedingt anzusehen, und Poggendorff hat, wie gleichfalls mitgeteilt wurde, sie genau dem Spannungsgesetz unterworfen gefunden.

Eine weitere Konsequenz der Braunschen Theorie ist die, dass zur elektrolytischen Zerlegung z. B. eines Metallsalzes weniger elektrische Energie erforderlich ist, als der Wärmetönung bei der Bildung äquivalent ist. Die fehlende Energie muss also der Umgebung entzogen werden. Wenn also z. B. Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden elektrolysiert wird, so muss die positive Elektrode, an der sich neues Sulfat bildet, sich erwärmen, während die negative Elektrode, an welcher Kupfersulfat zerlegt und Kupfer ausgeschieden wird, kälter werden muss. Bouty hat[1]) diesen Versuch gemacht, und thatsächlich eine Erwärmung der positiven und eine Abkühlung der negativen Elektrode beobachtet; er betrachtet die Erscheinung als einen Fall des Peltierschen Phänomens. Eine gleiche Beobachtung an Zinksulfat zwischen Zinkelektroden hat gleichzeitig Hoorweg[2]) gemacht und neuerdings ist von Edlund der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit den Potentialunterschieden an der Berührungsstelle zwischen Metall und Flüssigkeiten auseinandergesetzt worden, worauf in einem späteren Kapitel eingegangen werden wird.

Eine Frage von besonderer Beschaffenheit ist die, ob die Potentialunterschiede an den Grenzflächen zwischen den Metallen und den Lösungen ihrer Salze in den umkehrbaren Elementen den Werten des „Nutzeffekts" entsprechen müssen, oder in welcher Beziehung sie zu ihnen stehen. Die aus den oben (S. 491) mitgeteilten unmittelbaren Messungen dieser Potentialunterschiede hervorgehenden Zahlen stehen in keiner einfachen Beziehung zu den von Braun berechneten Werten.

---

[1]) C. r. 89, 146. 1879; ib. 90, 987, 1880.

[2]) Wied. Ann. 9, 569. 1880.

Auch könnten, wenn man a priori die Proportionalität beider annehmen wollte, nur dann Metalle in ihren Salzlösungen positiv werden, wenn die letzteren unter Wärmeabsorption gebildet sind. Die eingehende Erörterung und Erforschung der hier auftretenden Probleme gehört einstweilen noch ganz der Zukunft an.

12. **Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf galvanische Elemente.** Helmholtz[1]) hat unter der Voraussetzung, dass die Vorgänge in einem polarisationsfreien umkehrbaren Elemente unter so geringer Stromintensität vor sich gehen, dass die vom Quadrat derselben abhängige Wärme vernachlässigt werden kann, die Grundsätze der Thermodynamik in folgender Weise in Anwendung gebracht.

Es sei ein galvanisches Element mit der elektromotorischen Kraft p gegeben. Wir können den Zustand desselben durch zwei Veränderliche, die Temperatur T (in absoluter Zählung) und die hindurch gegangene Elektrizitätsmenge ε bestimmen. Denn da im Element die chemische Änderung nach dem Faradayschen Gesetz proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge ist, so hängt, wenn man von einem bestimmten Anfangszustande ausgeht, die Menge des z. B. im Daniellschen Element aufgelösten Zinks und niedergeschlagenen Kupfers nur von ε ab.

Wir setzen demgemäss den ersten Hauptsatz in der Form an

$$dQ = dU + p\,d\varepsilon$$

d. h. die zugeführte Wärme kann zur Änderung der inneren Energie, sowie zu galvanischer Arbeit, welche (S. 471) gleich dem Produkt aus elektromotorischer Kraft und Elektrizitätsmenge ist, verwendet werden. Die erstere ist eine Funktion von T und ε, und es ist also

$$dQ = \frac{dU}{dT}dT + \left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p\right)d\varepsilon.$$

Der zweite Hauptsatz lautet

$$\frac{dQ}{T} = dS = \frac{1}{T}\cdot\frac{dU}{dT}dT + \frac{1}{T}\left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p\right)d\varepsilon.$$

Da T und ε von einander nicht abhängen, so ist $dS = \frac{dS}{dT}dT + \frac{dS}{d\varepsilon}d\varepsilon$ und die letzte Gleichung zerfällt in die beiden

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T}\cdot\frac{dU}{dT} \text{ und } \frac{dS}{d\varepsilon} = \frac{1}{T}\left(\frac{dU}{d\varepsilon} + p\right).$$

Differenziert man die erste nach ε, die zweite nach T, so kommt

[1]) Math. u. naturw. Mitt. d. Berl. Ak. 1, 7. 1882.

$$\frac{d^2 S}{dT.d\varepsilon} = \frac{1}{T} \cdot \frac{d^2 U}{dT.d\varepsilon} = \frac{1}{T}\left\{\frac{d^2 U}{dT.d\varepsilon} + \frac{dp}{dT}\right\} - \frac{1}{T^2}\left\{\frac{dU}{d\varepsilon} + p\right\}$$

woraus
$$T\frac{dp}{dT} = \frac{dU}{d\varepsilon} + p.$$

Setzt man dies in die erste Gleichung, so folgt

$$dQ = \frac{dU}{dT} dT + T\frac{dp}{dT} d\varepsilon.$$

Bei konstanter Temperatur ist $dT = o$ und daher

$$dQ = T\frac{dp}{dT} d\varepsilon.$$

Dieser Ausdruck stellt die Wärmemenge dar, welche zu- oder abgeführt werden muss, damit das Element seine Temperatur nicht ändert, während die Elektrizitätsmenge $d\varepsilon$ durchgeht und die entsprechenden chemischen Reaktionen stattfinden.

Ist diese Wärmemenge dQ gleich Null, wie im Daniellschen Element, wo die elektrische Energie der chemischen gleich ist (S. 474), so muss auch $T\frac{dp}{dT} d\varepsilon = o$, d. h. $\frac{dp}{dT} = o$ sein; die elektromotorische Kraft p ist unabhängig von der Temperatur. Dies hat sich in der That beim Daniellschen Element sehr annähernd gezeigt; Helmholtz giebt (l. c. 11) an, dass es streng der Fall ist, wenn bei Anwendung konzentrierter Kupfersulfatlösung die Zinksulfatlösung das spezifische Gewicht 1·04 hat.

Nun haben die oben mitgeteilten Messungen von F. Braun Ketten kennen gelehrt, welche unter Wärmeentwicklung, und solche, welche unter Wärmeverbrauch arbeiten. Bei den ersten muss Wärme abgeführt werden, damit ihre Temperatur konstant bleibt, dQ ist also negativ. Dann muss, da T notwendig positiv ist, auch $\frac{dp}{dT}$ negativ sein. Ketten, die unter Erwärmung arbeiten, müssen also eine mit steigender Temperatur abnehmende elektromotorische Kraft haben. Umgekehrt muss die elektromotorische Kraft der Ketten, welche mit Wärmeverbrauch arbeiten, bei steigender Temperatur zunehmen. Die freiwillige Änderung findet also stets in dem Sinne statt, dass die elektromotorische Kraft abnimmt, eine ganz allgemeine Erscheinung.

13. **Prüfung der Theorie.** Diese Folgerungen sind zuerst von S. Czapski[1]) geprüft worden. Ein Element Zn, $ZnCl^2$ Aq, AgCl, Ag

[1]) Wied. 21, 209. 1884.

gab in Wärmemaass berechnet die Stromenergie 443 *K*, während die Wärmetönung des Vorganges sich für die angewandte Konzentration der Zinkchloridlösung zu 496 *K* ergiebt. Das Element arbeitet unter Wärmeentwicklung. Der Versuch zeigt, dass in der That bei steigender Temperatur die elektromotorische Kraft abnimmt, und zwar um — 0·00026 Volt pro Grad. Bei mittlerer Temperatur (17° C.) ist die elektromotorische Kraft dieses Elements sehr nahe ein Volt; setzt man die Werte ein, so folgt

$$d\,Q = -290 \times 0{\cdot}00026 \times 1 = -0{\cdot}0754.$$

Drückt man diese Arbeitsgrösse in Kalorien (*K*) aus, so folgt $d\,Q = -34\,K$; die obigen Messungen ergeben $443 - 496 = -53\,K$. Bei der Kleinheit der zu messenden Grössen ist eine grössere Übereinstimmung kaum zu erwarten. Zwei andere Ketten mit Chlorzinklösung von anderem Gehalt gaben — 28 und — 51 *K* aus den Änderungen der elektromotorischen Kraft.

Ein Element aus Eisen, Eisenchlorür, Quecksilberchlorür und Quecksilber hat eine grössere elektromotorische Kraft, als der Wärmetönung entspricht. Bei steigender Temperatur wurde thatsächlich ein Anwachsen der elektromotorischen Kraft beobachtet; genaue Angaben lassen sich nicht machen, da die Messungen schwanken.

Dagegen berechnet sich für Elemente mit Quecksilberchlorür, -bromür und -jodür eine starke Zunahme der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur, weil sie unter starkem Wärmeverbrauch arbeiten (S. 514), während der Versuch nur eine ganz geringe Zunahme von etwa 0·00007 ergab. Welcher Umstand diese Abweichung zwischen Theorie und Erfahrung veranlasst, ist nicht zu ermitteln gelungen. Ähnliche Messungen mit ähnlicher mangelhafter Übereinstimmung sind fast gleichzeitig von Gockel gemacht worden; ich gebe die Einzelheiten derselben nicht wieder.

In neuester Zeit hat endlich H. Jahn[1]) durch calorimetrische Messungen der in den Elementen erzeugten Wärme die Frage unmittelbarer geprüft. Er erhielt am Daniellschen Element für die Stromenergie 505 *K*, für die chemische 501 *K*; demgemäss zeigt sich beim Erwärmen eine sehr kleine Zunahme der elektromotorischen Kraft. Bei einem Element aus Kupfer und Blei in den Lösungen ihrer Acetate, welches nach den Messungen von Braun unter Wärmeverbrauch arbeiten soll wurde in der That die chemische Wärme gleich 165 *K*, die Stromenergie gleich 220 *K* gefunden. Der Unterschied beträgt — 55 *K*, während aus

---

[1]) Wied. 28, 21. 1886.

dem von Gockel bestimmten Temperaturkoeffizienten sich $-48\,K$ berechnet. Ein Element aus Zink und Silber mit ihren Chloriden gab die elektromotorische Kraft 1·0306 V, also die Stromenergie $475\,K$, während die chemische Energie gleich $522\,K$ gefunden wurde. Daraus berechnet sich der Temperaturkoeffizient des Elements zu $-0{\cdot}00041$ Volt, während Gockel $-0{\cdot}00052$ fand. Auch zeigte sich die theoretisch vorauszusehende Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten von der Konzentration der Chlorzinklösungen.

Gleiche Resultate wurden endlich mit einem Element Zink, Zinkbromid, Silberbromid, Silber erhalten. Die chemische Wärme war $399\,K$, die Stromenergie $388\,K$; der Temperaturkoeffizient wurde zu $-0{\cdot}000106$ V bestimmt, woraus sich der Unterschied $+13\,K$ berechnet, während er zu $+11\,K$ gefunden wurde.

Viertes Kapitel.
Die Stromleitung in Elektrolyten.

1. **Die elektrolytische Leitung.** Der Durchgang der Elektrizität durch Leiter zweiter Klasse ist, wie schon wiederholt hervorgehoben wurde, untrennbar an die Wanderung wägbaren Stoffes geknüpft. Die Molekeln des Elektrolyts zerfallen in je zwei Anteile, welche entgegengesetzte Richtung einschlagen, und proportional der Menge gewanderter Substanz erfolgt die Überführung der Elektrizität.

Die Geschwindigkeit der Überführung ist proportional dem Stromgefälle im Elektrolyt. Je grösser der Potentialunterschied an den Elektroden, um so grösser ist die Menge der durchgegangenen Elektrizität. Ferner wächst diese proportional dem Querschnitt und umgekehrt proportional der Länge des elektrolytischen Leiters und hängt im übrigen von einem Koeffizienten ab, welcher mit der Natur des Stoffes und der Temperatur in hohem Masse veränderlich ist. Dies sind alles Eigenschaften, welche in gleicher Weise den metallischen Leitern erster Klasse zukommen. Auch entspricht dem vorhandenen Potentialgefälle eine Arbeitsleistung, welche durch das Produkt desselben mit der Elektrizitätsmenge gemessen wird, und welche in dem Elektrolyt als Wärme erscheint; das Gesetz dieser Wärmeentwicklung ist von dem in Leitern erster Klasse nicht verschieden.

Wie bei den Leitern erster Klasse treten diese Erscheinungen in voller Reinheit nur in einheitlichen oder homogenen Stromkreisen auf,

etwa in einer ringförmig angeordneten Flüssigkeit, in welcher ein Induktionsstrom verläuft. Ist dagegen der Stromkreis aus Stücken verschiedener Leiter zusammengesetzt, welche im Allgemeinen nicht ohne Potentialsprünge an einander grenzen, so muss an den Übergangsstellen, diesen Sprüngen entsprechend, ein vom Jouleschen Gesetz unabhängiger Verlust oder Gewinn von Stromenergie eintreten. Dieser erscheint aber nicht mehr ausschliesslich in Form von Wärme, wie bei Leitern erster Klasse. Denn da in Elektrolyten die Stromleitung mit der chemischen Zerlegung der Elektrolyte untrennbar verknüpft ist, so werden an den Übergangsstellen die Jonen zunächst eine chemische Wirkung ausüben. Hierdurch wird eine entsprechende Energiemenge verbraucht oder gewonnen, welche als erstes Äquivalent der den Potentialsprüngen entsprechenden Stromenergie erscheint, und als Wärme treten nur etwaige Unterschiede auf, welche zwischen diesen beiden bestehen.

2. **Beziehung zur Thomsonschen Theorie.** Wäre der Satz gültig, dass die elektromotorische Kraft bei der Berührung zweier verschiedener Leiter gemessen wird durch die Wärmeentwicklung des entsprechenden chemischen Vorganges, dann müssten an den Grenzstellen der Elektrolyte die Wärmewirkungen genau gleich Null sein. Umgekehrt beweist das Auftreten von „Peltierwirkungen“ an den Grenzstellen von Elektrolyten unter sich, und an denen von Elektrolyten und Metallen, dass jene Voraussetzung nicht erfüllt ist. Solche sind thatsächlich beobachtet worden; dass sie beim Übergang von Leitern erster zu solchen zweiter Klasse auftreten, ist schon früher (S. 521) mitgeteilt. Auch an den Grenzstellen von verschiedenen Elektrolyten ist die Peltiersche Erscheinung jetzt mit Sicherheit beobachtet worden, nachdem ältere Autoren sie vergeblich aufgesucht hatten;[1]) insbesondere besitzen wir von Naccari und Batelli sogar Versuche, dieselbe ihrer Grösse nach zu bestimmen.[2])

3. **Polarisation.** Zwei Stücke von gleichem Metalle, etwa Platin, welche in dieselbe Flüssigkeit tauchen, haben gegen diese gleiche Potentialunterschiede und stehen daher auch ihrerseits auf gleichem Potential. Verbindet man sie metallisch, so findet zwischen ihnen kein Strom statt.

Wird nun durch diesen Kreis ein Strom in einer Richtung hervorgerufen, so finden an den Berührungsstellen zwischen der Flüssigkeit und den Metallstücken Wirkungen statt, welche den an der Berührungsstelle zweier Metalle auftretenden insofern völlig ähnlich sind, als sie

---

[1]) Vgl. Wiedemann, Elektr. II, 432.

[2]) Beibl. 10, 118. 1886.

einen entgegengesetzt gerichteten Strom zu erzeugen streben. Statt der blossen thermischen Wirkung erscheinen hier aber zunächst chemische Vorgänge. Diese erfolgen, weil die Elektrizität nicht anders als mittelst der Teilmolekeln oder Jonen des Elektrolyts wandern kann; proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge findet die chemische Zersetzung statt.

Die Rückwirkung dieses Vorganges auf den Stromkreis erscheint in zwei Formen. Zunächst ändert sich die Beschaffenheit der Trennungsflächen zwischen Metall und Flüssigkeit an beiden Metallstücken oder Elektroden in verschiedener Weise, indem einerseits sich das positive, andererseits das negative Jon ausscheidet. Dadurch werden die beiden Potentialsprünge, welche früher gleich waren, ungleich, und zwar in dem Sinne, dass zwischen den Elektroden eine der ursprünglichen entgegengesetzte elektromotorische Kraft entsteht. Diese hat ihre Ursache in der für die chemische Zerlegung des Elektrolyts erforderlichen Arbeit. Dadurch vermindert sich die gesamte elektromotorische Kraft des Stromkreises, und der Strom wird schwächer. Man nennt diesen Vorgang die Polarisation der Elektroden.

Die eingetretene chemische Änderung an den Elektroden verschwindet nicht im Augenblicke, wo der ursprüngliche Strom aufhört, und die zwischen den Elektroden entstandene Potentialdifferenz besteht daher fort. Die Folge davon ist, dass beim Kreisschluss des Systems alsbald ein Strom beginnt, welcher dem ursprünglichen entgegengesetzt verläuft, und dessen Intensität von der der ersten abhängig ist. Ist eine relativ geringe Elektrizitätsmenge zuerst in der einen Richtung in sehr kurzer Zeit durchgegangen, so wird durch den Ausgleich der erfolgten chemischen Vorgänge offenbar ebensoviel Elektrizität rückwärts gehen, als zuerst vorwärts gegangen war, und die ursprünglich aufgewendete Energie muss sich, abgesehen von den Verlusten durch Zerstreuung, wiederfinden. Daraus folgt, dass die Quantität und die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes der des polarisierenden Stromes unter den angegebenen Bedingungen gleich sein muss.

Geht der polarisierende Strom aber mit grösserer Stärke und Dauer durch den Elektrolyt, so kann nicht das gleiche erwartet werden. Denn in dem Augenblicke, wo in der Flüssigkeit chemische Unterschiede auftreten, beginnt ein Diffusionsvorgang, durch welchen die Jonen von den Elektroden entfernt werden, und diese sind alsbald für die Bildung des Polarisationsstromes verloren, da die Elektrizität von den Elektroden aus offenbar nur durch solche Jonen zurückgeführt werden kann, welche sich noch dort befinden. Wenn ferner an den Elektroden Wärmewir-

kungen auftreten, so bleiben auch diese nicht dauernd an die Elektroden gefesselt; durch Leitung und Fortführung gleichen sich alsbald die entstandenen Temperaturunterschiede in der Gesamtmasse des Elektrolyts aus, und auch dadurch geht für den Polarisationsstrom nutzbare Energie verloren.

Eine dritte Ursache des Verlustes liegt endlich darin, dass die Jonen oder Teilmolekeln nur eine ephemere Existenz haben. Wenn Salpetersäure durch den Strom in H und NO^3 geschieden wird, so scheint eine gewisse Anzahl dieser Atome und Atomgruppen zwar an der Oberfläche der Elektroden (vorausgesetzt, dass diese, wie Platin, nicht angegriffen werden) bestehen zu können, wenigstens auf kurze Zeit. Sowie aber eine grössere Anzahl solcher Jonen sich ansammelt, finden Wechselwirkungen zwischen denselben statt: die Wasserstoffatome H vereinigen sich zu Molekeln H^2, und die Gruppen NO^3 wirken auf einander nach dem Schema $4NO^3 + 2H^2O = 4HNO^3 + O^2$. Wenn aber diese Vorgänge stattgefunden haben, so wirken die entstandenen neuen Stoffe nicht mehr in derselben Weise elektromotorisch, wie die Jonen, sondern in geringerem Masse, weil die erwähnten Reaktionen alle unter Energieverlust verlaufen. Ferner entfernen sich die entstandenen Gase von den Elektroden und können alsdann gleichfalls nicht mehr zum Rücktransport der Elektrizität dienen.

4. **Die elektromotorische Kraft der Polarisation.** Wenn die Trennungsflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden sich durch die an letzteren abgeschiedenen Jonen verändern, so ist diese Änderung zunächst proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge oder den abgeschiedenen Jonen. Vermehren sich diese aber beständig, so nimmt die Änderung nur bis zu einem bestimmten Masse zu, nämlich so lange noch unveränderte Oberflächenelemente vorhanden sind. Sind alle gedeckt, so hat eine weitere Ablagerung von Jonen auf der Elektrode keinen Einfluss mehr auf die Oberflächenbeschaffenheit derselben.

Daraus folgt, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation nicht bis ins Unbegrenzte wächst, wenn die des polarisierenden Stromes beständig zunimmt, sondern sich einem bestimmten Grenzwert annähert, welcher von der Natur des Elektrolyts und seiner Jonen abhängig ist. Dieser Grenzwert wird um so leichter, d. h. mit um so geringerer Elektrizitätsmenge erreicht, je kleiner die Oberfläche der Elektroden ist.

Wenn daher die Polarisation durch einen Strom von geringer elektromotorischer Kraft erfolgt, so tritt eine bestimmte Elektrizitätsmenge durch die Elektroden, bis die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation der des polarisierenden Stromes gleich geworden ist; alsdann

hört die Bewegung der Elektrizität auf. Steigert man die elektromotorische Kraft des polarisierenden Stromes, so findet ein gleicher Vorgang statt, und so fort, bis das Polarisationsmaximum erreicht und überschritten ist. Alsdann kann die Polarisation der Elektroden nicht mehr den Durchgang des Stromes hindern, und dieser erfolgt mit einer elektromotorischen Kraft, welche dem Unterschiede der Kraft des Hauptstromes minus der des Polarisationsstromes gleich ist.

Indessen ist der beschriebene Fall ein idealer, weil durch Nebenwirkungen von der oben besprochenen Art die Polarisation sich stets zu vermindern strebt, und daher immer neue Elektrizitätsmengen zufliessen müssen, um den Potentialunterschied auf konstanter Höhe zu erhalten. Dadurch entstehen die von Helmholtz so genannten Konvectionsströme. Man kann dieselben sehr beschränken, wenn man möglichst kleine Elektroden wählt. So sind sie z. B. im Kapillarelektrometer von Lippmann (vgl. S. 486) sehr gering.

Zwei Elektroden in einem Leiter zweiter Klasse verhalten sich nach dem, was eben auseinandergesetzt wurde, unterhalb des Polarisationsmaximums ähnlich wie eine Leidener Flasche, oder überhaupt ein Kondensator, und die Ursachen, welche die elektromotorische Kraft der Polarisation vermindern, entsprechen in ihrer Wirkungsweise dem Falle, dass die Zwischenschicht des Kondensators unvollständig isoliert.

5. **Messung der Polarisation.** Es giebt zwei Gruppen von Methoden, die elektromotorische Kraft der Polarisation zu messen, nämlich solche bei geschlossenem und solche bei eben geöffnetem Strom. Das erstere Verfahren, welches man galvanometrisch und elektrometrisch ausführen kann, erfordert notwendig Widerstandsmessungen, um das Potentialgefälle zwischen den Elektroden, welches von dem dort vorhandenen Widerstande herrührt, und welches sich zu dem Potentialunterschied der Polarisation hinzuaddiert, zu eliminieren. Dies gilt sowohl für die galvanometrische, wie für die elektrometrische Messung, und die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat bei Anwendung des letzteren, von Fuchs[1]) zuerst angegebenen Verfahrens, zu argen Irrtümern geführt.

Bequemer ist es, durch irgend eine passende Vorrichtung die Zersetzungszelle im Augenblick der Messung aus dem Hauptstrome auszuschalten. Da die Polarisation nach Öffnung des Stromes sehr schnell abnimmt, so muss der Wechsel der Verbindungen sehr schnell geschehen. Das Verfahren wurde zuerst von Raoult angegeben; derselbe fand, dass

---

[1]) Pogg. 156. 158. 1875.

ein hundertmaliger Wechsel in der Sekunde, welcher sich leicht durch ein Uhrwerk bewirken lässt, wobei die Zersetzungszelle abwechselnd in den elekrolysierenden Strom geschaltet und mit dem Galvanometer verbunden wird, bereits das Maximum der Polarisation ergiebt. Eine Beschleunigung des Stromwechsels bringt dann keine Vergrösserung des Ausschlages mehr hervor.

Besonders einfach wird dies Verfahren, wenn man die Messung der Polarisation mit dem Elektrometer ausführt. Einzelheiten darüber werde ich an einem anderen Orte mitteilen.

6. **Die elektromotorische Kraft der Polarisation.** Der Maximalwert, bis zu welchem die elektromotorische Gegenkraft zwischen zwei Elektroden ansteigen kann, ist wesentlich abhängig von der chemischen Beschaffenheit sowohl der Elektroden wie des Elektrolyts. Gehen die Elektroden mit den an ihnen abgeschiedenen Jonen keine chemischen Verbindungen ein (wobei dahin gestellt bleiben mag, ob der Fall je in aller Strenge eintritt), so wird die Potentialdifferenz durch die chemische Beschaffenheit des Elektrolyts und seiner Jonen bestimmt.

Die elektromotorische Gegenkraft misst in diesem Falle die elektrische Arbeit, welche zur Zerlegung des Elektrolyts in seine Jonen erforderlich ist, und welche durch ihre Verbindung wieder frei werden würde. Die Messung dieser Grösse hat also gerade von unserem Standpunkte aus ein besonderes Interesse. Leider existieren nur wenige brauchbare Daten darüber, weil die mit ähnlichen Fragen beschäftigten Physiker diesen Gesichtspunkt fast nie im Auge gehabt haben. Die sehr zahlreichen Messungen F. Exners haben sich bei ihrer gelegentlichen Prüfung durch andere Physiker dermassen als unzuverlässig erwiesen, dass sie als Grundlage irgend welcher wissenschaftlicher Erörterungen nicht dienen können.

Am meisten ist die Polarisation von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure untersucht worden. Die Physiker haben bei derartigen Versuchen meist von einer Zersetzung des Wassers gesprochen, und die Polarisation als von den Bestandteilen derselben, Wasserstoff und Sauerstoff herrührend angesehen. Doch sind die Jonen der verdünnten Schwefelsäure unzweifelhaft H^2 und SO^4, und der Sauerstoff ist sekundär. Die meisten Autoren haben den Wert der Polarisation nur etwa 2·5 Volt gefunden, wenn grössere Platten verwendet werden; an sehr kleinen Oberflächen erhielt Buff 3·6 V.[1])

[1]) Die Litteratur bei Wiedemann, Elektr. II, 689.

In Kalilauge werden Platinplatten viel stärker polarisiert, bis 3·7 V. Bei der Elektrolyse von Chlor-, Brom- und Jodkalium war die Polarisation der Platinplatte, an welcher das Halogen ausgeschieden wurde 0·55, 0·36 und 0·18 V. gegen eine unveränderte Platte; der Wasserstoff an der anderen Elektrode brachte 1·00 hervor.[1]) Die Zahl ist kleiner, als die Wasserstoffpolarisation in Schwefelsäure, 1·23 V.; die Ursache davon ist wohl in einer verschiedenen Potentialdifferenz der nicht polarisierten Platinplatte gegen Salzsäure einerseits und Schwefelsäure andererseits zu suchen.

Die gefundenen Polarisationen sind gleich den elektromotorischen Kräften, welche erhalten werden, wenn man Platinplatten mit Wasserstoff, sowie den Halogenen behandelt und sie in Wasser zusammenstellt. Sie nehmen in demselben Sinne ab, wie die Verwandtschaft der drei Halogene zum Wasserstoff, resp. zu den Metallen.

7. **Versuche von Berthelot.** Von ähnlichen Gesichtspunkten aus hat Berthelot[2]) die elektromotorischen Kräfte bestimmt, welche in den Lösungen verschiedener Metallsalze eine durch Gasentwicklung an den Elektroden sichtbar werdende Zersetzung herbeiführen. Diese müssen notwendig etwas grösser sein, als die elektromotorischen Kräfte der Polarisation.

Berthelot erzeugte seine elektromotorischen Kräfte durch Verbindung verschiedener Elemente. Die von ihm benutzten Daniells (D) besassen eine elektromotorische Kraft, welche einer Entwicklung von 245 K für jedes Äquivalent gelösten Zinks entsprachen. Ausserdem wurden Zink-Cadmiumelemente (C) äquivalent 83 K und Zink-Platinelemente (P) entsprechend 185 K verwendet. Die Elektroden bestanden aus kurzen, in Glas eingeschmolzenen Platindrähten.

Zur Zerlegung des Kaliumsulfats genügten nicht 2P, 2D und auch nicht 2P + 1C, wohl aber D + P + C, entsprechend 513 K und grössere elektromotorische Kräfte. Indem Berthelot gemäss der Thomsonschen Theorie annimmt, dass die elektrische Energie geradeauf in thermochemische sich verwandelt, wird er zu dem Schlusse geführt, dass der elektrolytische Vorgang nicht in der Abscheidung von Kalium bestehen kann. Denn die Zerlegung des Kaliumsulfats in Kalium, Sauerstoff und Schwefelsäure beansprucht für jedes Äquivalent 980 K, während eine elektromotorische Kraft entsprechend 513 K genügt, um die Elektrolyse zu bewirken. Eine blosse Wasserzerlegung würde schon durch 342 K bewirkt

[1]) Beetz, aus Wiedemann, Elektr. II, 725.

[2]) A. ch. ph. (5) 27, 89. 1882.

werden, kann also auch nicht angenommen werden. Dagegen ergiebt eine Trennung des Salzes in Kali und Schwefelsäure, 157 *K* plus der Zerlegung des Wassers die Summe 499 *K*, welche dem beobachteten Wert 513 *K* nahe kommt, und Berthelot nimmt daher an, dass dieser Vorgang wirklich stattfindet.

In dieser Schlussreihe sind indessen zwei Lücken. Erstens ist die Prämisse falsch, dass elektromotorische Kräfte und Wärmetönungen proportional sind, zweitens aber handelt es sich bei der Elektrolyse des Kaliumsulfats nicht um die Zerlegung K^2, O, SO^3, sondern um die Trennung in K^2 und SO^4; über die dazu erforderliche Wärmemenge ist aber nichts bekannt. Somit lässt sich auf dem von Berthelot eingeschlagenen Wege thatsächlich kein Anhaltspunkt für die Erkenntnis des Zersetzungsvorganges finden.

Indessen sind die fraglichen Zahlen immerhin von bedeutendem Interesse, da sie die zur Trennung der Elektrolyte in ihre Jonen erforderlichen Arbeitsgrössen darstellen; deshalb sollen die weiteren Ergebnisse Berthelots mitgetheilt werden.

Wenn man als positive Elektrode eine Kupferplatte nimmt, so bildet sich an derselben Kupfersulfat; die Elektrolyse erfordert 250 bis 270 *K*. Nimmt man eine Zinkplatte, so findet Entwicklung von Wasserstoff ohne weiteres statt. Wendet man als negative Elektrode Quecksilber an, so erfordert die Elektrolyse mindestens 3 D gleich 735 *K*. Berthelot findet die erstgenannten Fälle in Übereinstimmung mit seiner oben erwähnten Annahme; im letzten Falle aber geht nach ihm die Elektrolyse so vor sich, dass Kalium abgeschieden wird, welches sich mit Quecksilber zu Amalgam verbindet. Berthelot übersieht dabei, dass seine Zersetzungsvorrichtungen selbst Elemente darstellen, deren elektromotorische Kraft sich in den erstgenannten Fällen zu der der angewandten Kette addiert, im letzten Falle sich subtrahiert. Wenn Berthelot Kaliumsulfat zwischen zwei Kupferelektroden, statt zwischen einer von Kupfer und einer von Platin elektrolysiert hätte, so wäre dazu, ohne dass der chemische Vorgang ein anderer wird, eine etwa um 200 *K* grössere elektromotorische Kraft erforderlich gewesen. Auch müsste, falls Berthelot Recht hätte, Kaliumsulfat sich ebenso freiwillig zwischen zwei Zinkelektroden zersetzen, da es keinen chemischen Unterschied macht, ob der Wasserstoff an Platin oder an Zink erscheint; die Zersetzung findet aber keineswegs statt.

Ich begnüge mich, die übrigen Versuche Berthelots zahlenmässig wiederzugeben, ohne auf seine Erklärungen einzugehen, welche alle jenen falschen Weg einschlagen.

Elektrolyse von	Elektromotorische Kraft in Kalorien
$Mg SO^4$	540 *K*
$Zn SO^4$	570 „
$Cd SO^4$	460 „
$Cu SO^4$	325 „
K Cl	460 „
K Br	400 „
K Fl	500 „
K J	270 „
$Fe SO^4$	245 „
$Mg SO^4$	380 „
$K NO^3$	380 „
$(NH^4)^2 SO^4$	380 „

Bei den letztgenannten Salzen zeigen sich eigentümliche Polarisationserscheinungen, die noch näherer Aufklärung bedürfen.

8. **Unpolarisierbare Elektroden.** Bisher war von der Einwirkung der Jonen auf die Substanz der Elektroden abgesehen worden. In den meisten Fällen findet aber eine solche statt, und daraus ergeben sich neue Verhältnisse. Am einfachsten werden die Erscheinungen, wenn der Elektrolyt ein Metallsalz (geschmolzen oder gelöst) ist, während die Elektroden aus dem gleichnamigen Metall bestehen. Alsdann wandert in der Richtung des aufsteigenden Potentials das Metall, in der des absteigenden das mit dem Metall verbundene Säureradikal, resp. das Halogen. Ersteres scheidet sich auf der Kathode aus, welche, da sie aus demselben Metall besteht, qualitativ nicht verändert wird, das letztere verbindet sich mit dem Metall der Anode, um ebensoviel Salzmolekeln wieder zu bilden, als durch den Strom zerlegt sind. Am Schlusse des Vorganges ist die Salzmenge ungeändert geblieben, und eine der Menge der durchgegangenen Elektrizität proportionale Menge des Metalls ist von der Anode zur Kathode gewandert. Dieser Vorgang beansprucht keine Arbeit; eine derartige elektrolytische Zelle wird sich daher verhalten, wie ein metallischer Leiter, und kein anderes Potentialgefälle bedingen, als ein metallischer Leiter von gleichem Widerstande. Sie wird insbesondere keine elektromotorische Kraft in den Stromkreis bringen, denn wenn auch zwischen einem Metall und der Lösung seines Salzes im Allgemeinen ein Potentialunterschied besteht, so findet ein solcher an jeder der beiden Elektroden im entgegengesetzten Sinne und gleicher Grösse statt, so dass die Summe gleich Null ist. Die Analogie mit einem metallischen Leiter ist in dieser Beziehung eine vollkommene, denn auch an den Grenzstellen verschiedener Metalle im Schliessungs-

bogen finden Potentialsprünge statt, die bei der umgekehrten Reihenfolge der Metalle sich umgekehrt wiederholen.

In aller Strenge gelten diese Erörterungen indessen nur für geschmolzene Salze oder ähnliche Elektrolyte von einheitlicher Beschaffenheit, und für diese zuletzt nur bei horizontalem Stromverlauf. Denn schon wenn die Bewegung der Jonen in Richtung der Schwere und entgegengesetzt erfolgt, bringt die Überwindung der letzteren einen Verlust, die Bewegung in ihrem Sinne einen Gewinn von Arbeit mit sich, deren Unterschied sich als eine elektromotorische Kraft äussern wird. Das thatsächliche Vorhandensein einer solchen Gravitationswirkung ist von Colley[1]) nachgewiesen worden, doch ist der Betrag derselben äusserst gering.

In Lösungen und Gemengen werden ferner durch die elektrolytischen Vorgänge zusammen mit der Wanderung der Jonen Konzentrationsänderungen an den Elektroden bedingt, durch welche die elektromotorischen Kräfte der Konzentrationsströme hervorgerufen werden. Diese sind der vorhandenen Stromrichtung entgegengesetzt; sie schwächen daher den Hauptstrom während seines Verlaufes und erzeugen nach Unterbrechung desselben einen entgegengesetzten Strom. Metalle, welche in ihre geschmolzenen elektrolysierbaren Verbindungen tauchen, sind unpolarisierbar. Metalle, welche in die Lösungen ihrer Salze tauchen, werden gewöhnlich gleichfalls als unpolarisierbar angesehen, doch gilt dies nur für kurzdauernde, schwache Ströme bei grosser Oberfläche der Elektroden. Lang anhaltende Ströme bringen dagegen in Folge der erwähnten Konzentrationsänderungen allerdings eine Polarisation oder elektromotorische Gegenkraft hervor, doch ist diese im Verhältnis zum Hauptstrom stets gering, und nur ein kleiner Teil der in einer Richtung durchgegangenen Elektrizität wird nach dem Aufhören des Hauptstromes den entgegengesetzten Weg einschlagen.

9. **Sekundäre Vorgänge.** Die beiden betrachteten Fälle des Verhaltens zwischen den Elektroden und den Jonen des Elektrolyts sind Grenzfälle, zwischen denen ein ausserordentlich grosses Gebiet liegt, innerhalb dessen eine Einwirkung der Jonen auf die Elektroden oder den Elektrolyt stattfindet, durch welche die materielle Beschaffenheit der einen oder des anderen, oder beider, geändert wird. Man bezeichnet diese Vorgänge meist als sekundäre. Sie sind von der Beschaffenheit, dass nicht die Polarisation an den Elektroden auftritt, welche dem ursprünglichen Vorgange entspricht.

---

[1]) Pogg. 157, 370. 1876.

Man kann sie in zwei Gruppen trennen, insofern sich die Vorgänge auf die Elektroden, oder auf die Elektrolyte erstrecken, mit anderen Worten, je nachdem sich feste oder flüssige, resp. gasförmige Produkte bilden.

So erscheint bei der Elektrolyse von Mangansalzen an einer positiven Elektrode von Platin Mangansuperoxyd, indem der aus dem negativen Bestandteil der Säure (NO^3, SO^4 u. s. w.) freiwerdende Sauerstoff sich mit dem Manganoxydul des unzersetzten Salzes vereinigt. Die analog erscheinende Abscheidung von Bleisuperoxyd aus alkalischen Bleilösungen kann dagegen als normaler Vorgang aufgefasst werden, indem die Elektrolyse z. B. des Kaliumplumbats nach dem Schema $K^2 \mid Pb\,O^2$ erfolgt, indessen giebt auch Bleinitrat Superoxyd. Auch an der negativen Elektrode können solche Ausscheidungen sekundärer Stoffe eintreten. So erscheint bei der Elektrolyse von Kupferchlorid an Stelle des metallischen Kupfers Chlorür, $Cu + Cu\,Cl^2 = Cu^2\,Cl^2$.

Viel mannigfaltiger sind die Reaktionen, die den Elektrolyt betreffen. Es ist schon bemerkt worden, dass in den meisten Fällen das Anion der Sauerstoffsalze für sich nicht existenzfähig ist; es reagiert auf das Lösungswasser und bildet Säure nebst freiem Sauerstoff. Ist indessen das Radikal der Säure von komplizierter Beschaffenheit, so finden andere Vorgänge statt. Essigsäure, $CH^3\,COOH$, leitet nach dem Schema $CH^3\,COO \mid H$; das Radikal aber zerfällt sekundär nach der Formel $2\,CH^3\,COO = C^2\,H^6 + 2\,CO^2$ und bildet Äthan nebst Kohlensäure. Auch kann der Sauerstoff des Säureradikals oxydierende Wirkungen ausüben; Eisenoxydulsalze gehen an der Anode in Oxydsalze über, gelbes Blutlaugensalz in rotes u. s. w.

Aus Halogenverbindungen wird das Halogen abgeschieden, welches häufig gleichfalls sekundär wirkt. So erscheint aus Chlorammonium, welches zunächst nach $N\,H^4 \mid Cl$ zerfällt, einerseits Ammoniak und Wasserstoff, andererseits Stickstoff nach dem Schema $3\,Cl + N\,H^3 = N + 3\,H\,Cl$, oder unter Umständen auch Chlorstickstoff.

An der Kathode kann das daselbst ausgeschiedene Metall (resp. der Wasserstoff) reagieren. Die Alkalimetalle geben Hydroxyd und Wasserstoff mit dem Lösungswasser. Bei der Elektrolyse von Salpetersäure erscheint kein Wasserstoff, sondern es bildet sich salpetrige Säure, selbst Ammoniak.

Die Zahl derartiger Beispiele liesse sich ausserordentlich vermehren. Indessen lässt sich noch nichts allgemeines über diese sekundären Vorgänge sagen, als dass ihre Natur wesentlich von der Stromesdichte, d. h. von dem Verhältnis der Stromstärke zum Querschnitt der Elek-

trode abhängt. Je grösser diese ist, um so geringer ist die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen den Jonen und dem Elektrolyt, und um so mehr treten die sekundären Vorgänge in den Hintergrund. Ein systematisches Studium der Elektrolyse ist noch immer, trotz der enormen Anzahl hierhergehöriger Beobachtungen, deren Zusammenstellung im Wiedemannschen Werke zehn Bogen füllt,[1]) eine Aufgabe der Zukunft, deren Lösung soeben durch die British Association in Angriff genommen ist.

10. **Wärmewirkungen bei der Elektrolyse.**[2]) Der Fall einer gegebenen Elektrizitätsmenge von einem höheren auf ein niederes Potential ist äquivalent dem Freiwerden einer bestimmten Energiemenge, welche gleich dem Produkt der Elektrizitätsmenge mit dem Potentialunterschiede ist; umgekehrt bedingt das Ansteigen einer Elektrizitätsmenge auf ein höheres Potential den Verbrauch einer in gleicher Weise gemessenen Menge Energie.

In einem galvanischen Element wird die erforderliche Energie durch den chemischen Vorgang beschafft, doch geht, wie oben (S. 513) auseinandergesetzt wurde, keineswegs die thermochemisch gemessene chemische Energie einfach in elektrische über, sondern es besteht zwischen beiden ein Unterschied. Meist liegt er in dem Sinne, dass die elektrische Energie kleiner ist, als die thermochemische, doch giebt es nicht wenig Fälle, wo das umgekehrte stattfindet. In solchen Elementen (z. B. Zink in Chlorzink und Quecksilber unter Quecksilberchlorür) muss der zur Strombildung erforderliche Überschuss von Energie der Aussenwelt entnommen werden und das Element kühlt sich ab, wie eine im leeren Raum verdampfende Flüssigkeit.

Ist E die elektromotorische Kraft der Kette, A die von einem Äquivalent eines Jons transportierte Elektrizitätsmenge, so ist E A die elektrische Arbeit, welche geleistet wird, während ein Äquivalent der in der Kette befindlichen Stoffe die Umsetzung erleidet, indem in der Kette die Elektrizitätsmenge A auf das Potential E gehoben wird. Ist ferner die entsprechende Wärmetönung Q, so ist $Q - EA$ die in der Kette verbleibende Wärmemenge, abgesehen von der durch den Widerstand derselben bedingten Jouleschen Wärme. Die Grösse kann, wie erwähnt, positiv oder negativ sein.

Leitet man einen anderweitig erzeugten Strom durch die Kette in dem Sinne, in welchem der eigene Strom durchgeht, so wird die Strom-

---

[1]) Elektrizität II, 465 bis 625.

[2]) Edlund, Pogg. 159, 420. 1876.

stärke entsprechend vergrössert. Ist die Kette konstant und umkehrbar, ändert sich also ihre elektromotorische Kraft nicht, so verhält sich die Kette unverändert wie früher, indem in ihr für jedes Äquivalent umgesetzter Stoffe die Wärmemenge Q — E A entsteht. Man kann auf diese Weise, wie es Raoult[1]) ausgeführt hat, die Wärmetönungen in solchen Elementen messen, welche für sich einen zu schwachen Strom geben.

Leitet man einen Strom in entgegengesetzter Richtung durch die Kette, so wird der entgegengesetzte chemische Vorgang erzwungen und gleichzeitig findet ein Potentialfall E im Element statt. Dem ersten Vorgang entspricht ein Wärmeverbrauch — Q, dem zweiten eine Wärmeentwicklung E A, und die im Element verbleibende Wärme ist E A — Q. Solche Elemente, welche unter Wärmeentwicklung arbeiten, müssen sich daher abkühlen, wenn ein Strom in entgegengesetzter Richtung durchgeht, während umgekehrt Elemente von der Beschaffenheit der oben genannten Calomel-Kette sich hierbei erwärmen müssen. Diese Folgerungen aus der Theorie sind bisher, soviel mir bekannt, noch nicht geprüft worden.

Eine andere Konsequenz hat Edlund[2]) durch den Versuch bewahrheitet. Da in einem Voltameter mit polarisierbaren Elektroden eine entgegengesetzte elektromotorische Kraft entsteht, mit anderen Worten ein plötzlicher Abfall des Potentials, so muss in einem solchen eine Wärmemenge frei werden, die der elektromotorischen Kraft der Polarisation minus der für den chemischen Vorgang erforderlichen Wärmemenge gleich ist. Bei der Zerlegung von verdünnter Schwefelsäure ist diese Differenz positiv, es wird also Wärme entwickelt. Edlund leitete nun denselben Strom so durch zwei Voltameter, dass in einem derselben (B) durch einen Kommutator die Stromrichtung beständig gewechselt wurde, während sie im andern (A) gleich blieb. Dadurch blieb B polarisationsfrei, während in A eine Polarisation entstand. Obwohl nun in A eine reichliche Gasentwicklung stattfand, durch welche eine erhebliche Wärmemenge verbraucht wurde, während in B sich fast gar kein Gas entwickelte, erwärmte sich dennoch A viel schneller und stärker als B. Die Temperatur stieg z. B. bei Anwendung von 6 Bunsenschen Elementen während 5 Minuten in A von 16° auf 30°, in B von 15° auf 26°.

11. **Versuche von Raoult und Favre.** Durch die vorstehenden Überlegungen erklären sich auch einige Messungen, welche die eben ge-

[1]) A. ch. ph. (4) 4, 422. 1865.

[2]) a. a. O. S. 444.

nannten Autoren über die Wärmeentwicklungen in Voltametern angestellt haben, und welche sie und andere Physiker zu haltlosen Spekulationen veranlasst haben. Die Wärmeentwicklung in einem Voltameter ist nach dem oben Auseinandergesetzten gleich dem Produkt der Elektrizitätsmenge mal dem Potentialabfall, vermindert um die Wärmemenge, welche zur Zerlegung der Stoffe erforderlich ist. Da die elektrische Arbeit stets gleich dem Produkt von Elektrizitätsmenge und Potentialunterschied ist, so wird in einem Voltameter dieselbe Energie verbraucht, wie in einem Drathwiderstande, welcher den Strom in gleicher Weise schwächt, nur dass im letzten Falle ausschliesslich Wärme entsteht, während im ersten um so viel Wärme weniger erscheint, als zur chemischen Zerlegung erforderlich ist. Die nachbleibende Wärmemenge ist meist positiv, kann aber auch negativ sein.

Nun haben Raoult und Favre, indem sie von vornherein annahmen, dass die in einem Voltameter verbrauchte Arbeit geradeauf der thermochemischen Energie des Zerlegungsvorganges äquivalent sei, sich dadurch überrascht gefunden, dass bei der Messung der Wärmevorgänge im Kalorimeter sich meist ein mehr oder weniger beträchtlicher Überschuss, zuweilen aber ein Minus von Wärme ergab, welche Raoult die „lokale“ Wärme nannte. Ist e die elektromotorische Kraft der Polarisation im Voltameter, ausgedrückt in Daniell, so fand Raoult[1]) folgende Werte L der „lokalen“ Wärme.

	e	L	L ber.
Wasser	2·04 D	149 *K*	145 *K*
	1·75 „	76 „	76 „
	2·16 „	176 „	173 „
Kupfersulfat	1·59 „	76 „	84 „
	1·58 „	80 „	81 „
	1·36 „	28 „	29 „

Diese lokale Wärme lässt sich folgendermassen vorausberechnen. Ein Daniellsches Element arbeitet, wie früher bemerkt, ohne Wärmetönung. Somit ist die entsprechende elektrische Arbeit $DA = 239\,K$, wo D die elektromotorische Kraft des Daniellschen Elements und 239 *K* die von Favre und Raoult übereinstimmend (mit dem Quecksilberkalorimeter) bestimmte Wärmetönung für den Vorgang der Daniellschen Elemente, Fällung von Kupfersulfat durch Zink, darstellt. Die lokale Wärme L muss somit den Wert $L = 239\,e - Q$ haben. Der Wert von Q ist bei der Zerlegung von einem Äquivalent Wasser gleich 342 *K* (S. 53). Im Kupfervoltameter findet eine Zerlegung des Kupfersulfats in Kupfer,

[1]) A. ch. ph. (4) 4, 411, 1865.

Sauerstoff und Schwefelsäure statt; die Bildungswärme des Sulfats aus diesen Bestandteilen beträgt $372 + 188 = 560\,K$, also für ein Äquivalent $280\,K$, wofür von Favre unter den Umständen seiner Messungen $296\,K$ gefunden war. Multipliziert man also die unter e gegebenen Zahlen mit 239 und zieht von dem Produkt die Wärmemenge $Q = 342$, respektive $296\,K$ ab, so erhält man die unter L ber. verzeichneten Werte.

Statt dieser einfachen und folgerichtigen Betrachtung, welche von Edlund (l. c.) herrührt, nahm Raoult an, dass die lokale Wärme von irgend welchen Nebenreaktionen im Voltameter, wie teilweise Wiederverbindung der Gase und dergleichen abstamme. Favre, welcher ähnliche Versuche anstellte,[1] vermutete seinerseits die Quelle dieser lokalen Wärme der Voltameter in dem Übergange der Jonen aus dem „nascierenden“ in den gewöhnlichen Zustand, geriet aber alsbald mit den Thatsachen in Widerspruch, da er diese Übergangswärme unter verschiedenen Umständen für gleiche Reaktionen sehr verschieden fand, ja in Fällen, wo dieselbe Null betragen musste, noch erhebliche lokale Wärmeentwicklung beobachtete. Später entdeckte er sogar einige Fälle, wo die lokale Wärme negatives Zeichen annahm. Da dieselben sich alle auf die entwickelten Prinzipien zurückführen lassen, so sollen sie hier nicht weiter erörtert werden.

---

[1] C. r. 63, 369. 1866; ib. 66, 252. 1868; ib. 67, 1012. 1868; ib. 73, 767 ff. 1871.

Zweiter Teil.

Die chemische Verwandtschaft.

Erstes Buch.

Geschichte der Verwandtschaftslehre.

Erstes Kapitel. Geschichte der chemischen Theorien.

1. **Die Affinität.** Wenn eine Reihe von Thatsachen durch die Aufstellung eines allgemeinen Begriffs, welchem sie untergeordnet sind, zusammengefasst wird, so tritt dadurch der Keim einer Wissenschaft in die Existenz. Der zusammenfassende Begriff muss mehr enthalten, als jede der Thatsachen für sich, und auch mehr, als alle Thatsachen zusammengenommen, da er sonst nicht zusammenfassend wirken könnte. Er muss dazu über die anschaulichen einzelnen Beziehungen in Raum und Zeit, welche allein Gegenstand der Wahrnehmung sein können, hinausgehen, und an die Stelle des blossen Nach- und Nebeneinander der Dinge eine gegenseitige Bedingtheit derselben setzen.

Ein derartiger Fortschritt ist nicht ohne die Voraussetzung denkbar, dass eine solche gegenseitige Bedingtheit überhaupt existiert. An der Schwelle der Wissenschaft steht daher das Prinzip der Kausalität. Ob dasselbe eine a priori vorhandene Anschauungsform des menschlichen Geistes, oder eine im Lauf einer vieltausendjährigen Entwicklung aus der Wechselwirkung mit der Aussenwelt hervorgegangene Erwerbung ist, welche vielleicht in späterer Zeit einer vollkommeneren Anschauung wird weichen müssen, kann hier dahingestellt bleiben. Wesentlich aber ist, dass an der Schwelle der Wissenschaft als Bedingung derselben die Hypothese steht. Denn schon das Kausalitätsprinzip ist eine solche,

indem es die nie endgültig zu bewahrheitende Annahme enthält, dass erstens die Dinge in Wechselwirkung stehen, und dass zweitens diese Wechselwirkung stets gleich sein wird, wenn die Bedingungen gleich sind.

Die grossen Abschnitte jeder einzelnen Wissenschaft werden durch die Aufstellung bestimmter Hypothesen bezeichnet. Anfang und Ende einer Wissenschaft, soweit von letzterem zu sprechen möglich ist, sind darin gleich, dass jedesmal die herrschende Hypothese ihr gesamtes Gebiet umfasst, im ersten Falle vermöge der Enge des Gebietes, im zweiten vermöge der Weite des von der Hypothese beherrschten Gesichtskreises. Da der letzte nie unbegrenzt sein kann, so können solche Abschlüsse der Wissenschaft stets nur vorläufige sein; über kurz oder lang überschreitet die Erfahrung die Grenze der Hypothese und macht eine Erweiterung der Umgestaltung derselben nötig. In diesem Wechsel des gegenseitigen Übergreifens von Erfahrung und Hypothese vollzieht sich das Leben der Wissenschaft.

Auch an der Wiege der Chemie hat die Hypothese Pathe gestanden und der vermuteten Ursache der chemischen Erscheinungen den Namen affinitas, Affinität, chemische Verwandtschaft gegeben. Dieser Name, der noch jetzt für dieselbe Ursache benutzt wird, rührt von der Hypothese her, dass nur solche Stoffe sich mit einander vereinigen können, welche etwas Gemeinsames, das sie verbindet, enthalten; damit dieses eintritt, müssen sie eine gemeinschaftliche Abstammung haben, also gleichsam verwandt sein.

Der Ausspruch dieser Hypothese geht auf Hippokrates zurück.[1])

Eine andere Idee über dieselbe Erscheinung ist von Empedokles geltend gemacht worden. Er dachte sich alle Stoffe aus kleinsten Teilchen, Atomen, gebildet, welche je nach ihrer Natur zu einander Liebe oder Hass haben und sich demgemäss entweder anziehen und vereinigen, oder abstossen und zerstreuen.

Während von den Hippokratischen Anschauungen nur der Name übrig geblieben ist, nähern sich die gegenwärtigen Hypothesen über die Ursache der chemischen Kräfte viel mehr den Ideen des Empedokles.

2. **Die Elemente.** Nach dem Untergange der klassischen Kultur übernahmen die Araber die Vermittelung ihrer Reste an die aufblühenden Kulturvölker Europas. Das ganze Mittelalter schöpfte seine wissenschaftlichen Ideen aus jenen Resten und erwarb sich im Kommentieren und Interpretieren derselben die Schulung des Geistes, welche die Vorbedingung für eine selbständige Bethätigung auf dem Felde der freien

---

[1]) Kopp, Gesch. d. Chemie, II. 286.

Forschung war. Während dabei die empirische Kenntnis chemischer Thatsachen durch die unausgesetzten Bemühungen der Alchemisten, sowie durch den Fortschritt der Medizin und der Technik sich erheblich erweiterte, blieben die theoretischen Anschauungen auf dem alten Boden.

Die Ideen über den Gehalt eines gleichen Prinzips oder Elements in den ähnlichen Stoffen hatte anfangs die von Aristoteles geprägte Form der vier Kombinationen der vier „Grundeigenschaften", in den Repräsentanten Feuer, Luft, Wasser und Erde. Bei den arabischen Alchemisten wurden diese Repräsentanten als unzulänglich aufgegeben und in engerem Anschluss an ihre Erfahrungen, aber unter Aufgabe der systematischen Wechselbeziehung durch die Grundstoffe Schwefel, Quecksilber, Salz ersetzt. Es ist noch immer derselbe Gedanke, dass jeder chemisch definierte Stoff nicht ein Individuum sui generis sei, sondern aus indifferenter Materie, behaftet mit bestimmten Eigenschaften infolge eines bestimmten Gehalts an den erwähnten Prinzipien bestehe. Die Metalle verdanken ihren Glanz und ihre Schmelzbarkeit dem „Quecksilber", die brennbaren Stoffe ihre Brennbarkeit dem „Schwefel", wobei diese Prinzipien als von den ebenso genannten Stoffen verschieden angesehen wurden. Von diesem Standpunkt aus sind die Bestrebungen der Alchemisten vollkommen verständlich.

Indessen bereitete sich durch die Ausdehnung des empirischen Wissens allmählich die Erkenntnis vor, dass die meisten Stoffe aus anderen Stoffen von verschiedener Art zusammengesetzt seien. Basilius Valentinus schrieb seine Monographie der Antimonderivate, in welcher er eine grosse Anzahl Abkömmlinge aus demselben Ausgangsmaterial kennen lehrte, aus denen sich wieder Antimon rückwärts erhalten liess. Die Elemente entkleideten sich zunehmend ihres abstrakten Charakters und nahmen einen konkreten an; sie wurden aus Eigenschaften und Zuständen der Materie allmählich selbst Materie. Dieser Umwandlungsprozess hat bis zur Mitte unseres Jahrhunderts gedauert. Bei Lavoisier beginnt die Reihe der Elemente noch mit Wärme, Licht, Elektrizität, um sich mit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w. fortzusetzen, und in der 1852 erschienenen fünften Auflage des Gmelinschen Handbuches ist der Chemie der wägbaren Stoffe eine „Chemie der unwägbaren Stoffe" vorausgeschickt. Dieser Entwicklungsprozess wurde erst durch die Aufstellung und Durchführung des Energiebegriffes abgeschlossen.

3. **Die atomistische Hypothese.** Von der Anschauung über die Beschaffenheit der Elemente hängt die über die Ursache der chemischen Verbindungen ab. So lange die Umwandlungen der Stoffe als Abänderungen der Eigenschaften der Grundmaterie angesehen wurden, war der

Begriff der chemischen Verbindung sehr beschränkt. Nur die jetzt unter die Kategorie der Lösungen und Gemenge fallenden zusammengesetzten Stoffe, die man unter den Augen entstehen und sich wieder in die Bestandteile trennen sah, wurden als Verbindungen angesehen, und für diese gilt der Ausspruch des Hippokrates, dass die Stoffe ähnlich oder verwandt sein müssen, damit sie sich verbinden, wie Wein mit Wasser oder wie Silber mit Gold.

Ganz entgegengesetzt war der Standpunkt der Atomistiker. Nach diesen bestanden alle Stoffe aus Atomen von verschiedener Grösse, Anordnung und Geschwindigkeit. Es musste eine Ursache geben, welche sie zusammenhielt, und welche von Empedokles unter dem Bilde von Liebe und Hass dargestellt wurde. Durch deren Wirkung lagerten sich die Atome um, erhielten andere Richtungen und Geschwindigkeiten, und so entstanden die verschiedenen Stoffe.

Diese antike Atomtheorie hat mit der unserigen wenig zu thun. Das griechische Denken war vorwiegend idealistisch; es kümmerte den Philosophen meist wenig, sein System an einem umfänglichen Thatsachenmaterial zu erweisen, sondern seine erste Sorge war, es mit sich selbst in Übereinstimmung zu halten. Doch muss wohl betont werden, dass wenn im Altertum etwas an die heutige Methode erinnerndes vorhanden ist, dieses sich bei der Richtung des Denkens vertreten findet, welche durch die Namen Demokrit, Epicur und Lucrez bezeichnet wird, und in welcher auch die atomistische Anschauung die herrschende war. Indessen fehlte doch jede Möglichkeit, andere als logische Gründe für die Möglichkeit der Anschauungsweise zur Geltung zu bringen, und es gab kein Gebiet, auf welchem ihre Wahrscheinlichkeit oder Nützlichkeit bewiesen werden konnte.

4. **Die Corpusculartheorie.** Die Einwirkung der durch Galilei begründeten exakten, durch stete Beziehung auf Beobachtung und Versuch vor willkürlichen Konstruktionen geschützten Methode auf die Chemie ist nur langsam erfolgt. Die atomistische Hypothese hatte von jeher unter den hervorragendsten Chemikern Vertreter gehabt. Als die Anschauungen von den elementaren Bestandteilen der Stoffe konkretere Gestalt gewannen, da erhielt es auch einen weit tieferen und bedeutenderen Sinn, im Licht der Atomhypothese die zusammengesetzten Stoffe als aus den Atomen der einfachen durch Aneinanderfügung entstanden zu denken. Die Ursache des Zusammenhaltes wird im Anschluss an die eben zur Entwicklung gelangte Mechanik möglichst mechanisch gedacht.

Die Atomtheorie von Gassendi schliesst sich noch in vielen Stücken

der antiken an; um der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen aber folgen zu können, machte sich bald das Bedürfnis speziellerer Hypothesen geltend. So entstand die Corpusculartheorie Borellis, in welcher der Versuch gemacht wurde, die Ursache der Eigenschaften der Stoffe in die Beschaffenheit der Atome, ihre Form und ihre Organe zurückzuverlegen.[1]) So sollte die Luft aus cylindrischen, verästelten oder blattförmigen Theilchen bestehen, die Wasserteilchen sollten von biegsamen, haarförmigen Werkzeugen umgeben sein, die durch ihr Anklammern das Benetzen und die Kapillarerscheinungen verursachen. Der Hauptvertreter dieser Idee in der Chemie ist N. Lemery, dessen Erklärungen chemischer Erscheinungen[2]) völlig den gleichen pseudomechanischen Charakter haben, wie die physikalischen Borellis. So denkt er sich die Teilchen der Salpetersäure mit Spitzen ausgestattet; hat dieselbe Silber aufgelöst, so sind die Teilchen desselben durch die Spitzen der Salpetersäure losgelöst und angespiesst worden. Kommt nun Kupfer dazu, so erschüttern die gröberen Teilchen dieses Metalls die feinen Spitzen mit den Silberteilchen, brechen sie ab und diese fallen zu Boden. Andererseits hat die Salpetersäure noch gröbere Spitzen genug, um das Kupfer festzuhalten.

Mit einem ganz modernen kritischen Bewusstsein stellt sich der Zeitgenosse Robert Boyle zu diesen Hypothesen, die er nicht höher stellt, als sie verdienen. Ihm ist die Hypothese ein wissenschaftliches Hilfsmittel, auf welches die Kategorieen zweckmässig und unzweckmässig anzuwenden sind, nicht aber das letzte Ergebnis der Naturerkenntnis, das den Anspruch erhebt, als unbedingte Wahrheit zu gelten. Dem entsprechend steht uns seine Art, die Erfahrung in den Vordergrund zu stellen, und die Hypothesen nur insofern zu entwickeln, als sie an der Erfahrung geprüft werden können, viel näher, als die scheinbar alles erklärenden Hypothesen seiner Zeitgenossen, die infolge ihrer Beschaffenheit der weiteren Forschung sich eher hinderlich als förderlich erwiesen. Wenn Dalton die Anregungen zu seiner Atomtheorie angegeben hätte, so würden unter diesen gewiss die Anschauungen Boyles eine hervorragende Stelle einnehmen, schwerlich aber die Lemerys.

5. **Die Anziehungshypothesen.** Die Unzulänglichkeit der Corpusculartheorie wurde von Newton dargelegt, indem er zeigte, dass die zu erklärenden Erscheinungen nur eben den Atomen statt den aus ihnen gebildeten Stoffen zugeschrieben waren. Biegsame Atome wurden an-

[1]) Vgl. K. Lasswitz in Pogg. 153, 373. 1874.

[2]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 308. Braunschweig 1844.

genommen um die Biegsamkeit, und anhaftende, um die Benetzung zu erklären. Er führte deshalb in die Molekularwelt die Idee der Anziehung durch den Raum ein, welche er in der Sternwelt so grossartig durchgeführt hatte.

Es ist in neuerer Zeit die Frage lebhaft diskutiert worden, ob Newton eine Fernewirkung durch den Raum für möglich gehalten hat; man hat die Frage meist auf Grundlage einer in späterem Alter gethanen brieflichen Äeusserung verneint. Indessen dürfte doch wahrscheinlich sein, dass Newtons Meinung über diesen Gegenstand gewechselt hat, und dass er in der ersten Hälfte seines Lebens, so lange er sich noch mit naturwissenschaftlichen und mathematischen Problemen beschäftigte, in der Idee der Fernewirkung keine Absurdität gesehen hat. Denn er wendet diese Idee rückhaltlos für die Erklärung einer ganzen Reihe chemischer und physikalischer Erscheinungen an[1]): „Ist das Zerfliessen des Weinsteinsalzes nicht durch eine Attraktion zwischen den salinischen Partikeln und den Wasserdämpfen der Atmosphäre hervorgebracht? Warum zerfliesst das gemeine Salz, der Salpeter und Vitriol nicht, wenn nicht deshalb, weil ihnen eine solche Attraktion abgeht?“ „Haben nicht die kleinsten Teilchen der Körper gewisse Fähigkeiten und Kräfte, durch den leeren Raum hindurch zu wirken, nicht nur auf die Strahlen des Lichts, sondern auch aufeinander, und so die meisten Erscheinungen der Natur hervorzubringen?“ Und endlich: „Ich möchte aus der Kohäsion der Körper schliessen, dass sich die Teilchen derselben mit einer Kraft anziehen, welche in der Berührung selbst sehr gross ist, in geringer Entfernung verschiedene chemische Erscheinungen zur Folge hat, auf weitere Entfernungen jedoch keine merkliche Wirkung ausübt.“

Die Ideen Newtons haben einen grossen Einfluss auf die weitere Entwicklung der chemischen Hypothesen geübt, indem diese fortan ausnahmslos auf die Annahme fernewirkender Atome begründet blieben. Diesem Grundgedanken und der von Newton alsbald gezogenen Schlussfolgerung gegenüber, dass die chemische Anziehung nie einseitig erfolgen könne, sondern eine Wechselwirkung sei, fällt es wenig ins Gewicht, dass spätere Autoren von Newton insofern abweichen, als sie für die chemische Anziehung, sowie für die Kohäsion keine besondere Kraft, sondern dieselbe allgemeine Gravitation annahmen, welche auch die Himmelsbewegungen bestimmt. Während Newton die besondere Wirkungsweise der

[1]) Vgl. Kopp, Gesch. d. Chemie II, 310 und Lasswitz, Pogg. 153, 385. Die angezogenen Stellen stehen in Opticks, 241 und 252.

chemischen und Kohäsionskräfte auf eine schnellere Abnahme mit der Entfernung, als proportional dem Quadrate derselben, zurückführen wollte, schrieben Buffon und nach ihm Bergmann und Berthollet jene dem Einfluss der Form der kleinsten Teilchen zu.

Wenn aber auch die chemischen Hypothesen der Folgezeit sämtlich von der Newtonschen Idee beeinflusst sind, so hat diese doch mit der Entwicklung der Wissenschaft als solcher wenig zu thun gehabt, da diese zunächst Probleme zu lösen hatte, welche von jener Annahme nicht berührt wurden. Es wiederholte sich hier der Vorgang in der Entwicklung der Optik: ganz unabhängig von dem Streit zwischen Emissions- und Undulationstheorie machte jene ihre Fortschritte bis zu dem Punkte, wo das Studium der Interferenz und Beugung die eine Hypothese als unzulänglich erwies. Die Chemie ist noch nicht so weit; noch lassen sich keine Thatsachen nennen, welche mit der Annahme sich anziehender Atome in unlösbarem Widerspruche ständen, und so erfreut sich die Newtonsche Hypothese noch heute einer höchstens durch philosophische Bedenken gestörten Anerkennung — und Ruhe.

6. **Elektrochemische Hypothesen.** Über die Ursache der gegenseitigen Anziehung der Atome entstand zu Beginn unseres Jahrhunderts eine neue Anschauung, die elektrochemische. Es waren allerdings schon seit 1772 chemische Wirkungen der Reibungselektrizität bekannt. Priestley fand, dass Ammoniak beim Durchschlagen des elektrischen Funkens sein Volum vergrössert und nicht mehr vom Wasser aufgenommen wird. Cavendish bemerkte das Entstehen von Salpetersäure aus Luft durch den Funken und Deimann und Paets van Troostwyk zerlegten das Wasser durch die Ströme der grossen Haarlemer Elektrisiermaschine. Doch war man so sehr der gewaltsamen Wirkungen elektrischer Entladungen gewohnt, dass man die chemischen Erscheinungen nicht mehr beachtete, als die optischen und mechanischen Begleiterscheinungen derselben.

Erst die Entdeckung Galvanis oder vielmehr ihre wissenschaftliche Untersuchung durch Volta änderte die Sachlage. Während Galvani die von ihm beobachtete Thatsache, dass die präparierten Hinterschenkel eines Frosches zucken, wenn man Muskel und Nerv mit verschiedenen Metallen verbindet, und letztere in Berührung bringt, auf die Wirkung einer geheimnisvollen tierischen Elektrizität zurückführte, brachte Volta den Versuch auf seine einfachste Form: zwei Metalle und ein feuchter Leiter. Er bewies, dass durch die Berührung je zweier Metalle Elektrizität frei wird und baute 1800 die uneigentlich nach Galvani benannte Säule, welche die elektrischen Wirkungen in sehr verstärktem Masse zu erhalten gestattet.

Bei diesem neuen Elektrizitätserreger treten die bisher besonders beachteten Erscheinungen der Funkenbildung mit ihren optischen und mechanischen Nebenwirkungen ganz zurück, dagegen offenbarte sie sich als ein mächtiges Hilfsmittel chemischer Wirkungen. In demselben Jahre schon nahmen Nicholson und Carlisle wahr, dass, wenn man zwei mit den Enden der Säule verbundene Golddrähte in Wasser senkt, an diesen sich Sauerstoff und Wasserstoff entwickelt, dass Lakmustinktur sich an dem positiven Poldraht rot färbt etc. Einige Jahre später veröffentlichte Berzelius gemeinschaftlich mit Hisinger seine Erstlingsarbeit,[1]) welche die überaus engen Beziehungen zwischen dem galvanischen Strom und den chemischen Vorgängen in ein klares Licht setzt.

Eigene und fremde Versuche hatten den Autoren gezeigt, dass Neutralsalze unter dem Einflusse elektrischer Ströme zerlegt werden. Da ihnen „dies Verhalten den Gesetzen der chemischen Verwandtschaft zu widersprechen" schien, so nahmen sie eingehendere Untersuchungen vor, die ihnen folgende Resultate gaben:

a. Die chemischen Verbindungen werden durch den elektrischen Strom zerlegt, und ihre Bestandteile sammeln sich an den Polen an.

b. Zum negativen Pol gehen die brennbaren Stoffe, die Alkalien und Erden; zum positiven der Sauerstoff, die Säuren, die oxydierten Stoffe. Der Stickstoff des Ammoniaks geht z. B. nach dem negativen, der der Salpetersäure zusammen mit Sauerstoff nach dem positiven Pole.

c. Die Zerlegung von Gemengen erfolgt im zusammengesetzten Verhältnis der Verwandtschaft ihrer Bestandteile und der Grösse der Berührungsfläche.

d. Die absoluten Grössen der Zerlegung verhalten sich wie die Mengen der Elektrizität, und diese wachsen mit der Berührungsfläche zwischen dem Metall und dem feuchten Leiter.

e. Die absolute Grösse der Zerlegung ist proportional der elektrischen Leitfähigkeit.

f. Die chemischen Vorgänge bei der Zerlegung hängen ab 1) von der Verwandtschaft der Bestandteile zu den Poldrähten, 2) von der gegenseitigen Verwandtschaft der Bestandteile, 3) von der Kohäsion der entstehenden Verbindungen.

Dies war das Material, aus welchem Berzelius in der Folge seine elektrochemische Theorie der Verwandtschaft entwickelte. Vorher aber sind noch H. Davys Anschauungen, die er aus seinen elektrischen Arbeiten gezogen hatte, zu erwähnen.

---

[1]) Abhandl. Fysik, Kemi och Mineral. Stockholm, 1806.

7. H. Davys elektrochemische Theorie. Die wunderbaren Eigenschaften der in der Voltaschen Säule entwickelten Elektrizität hatten unmittelbar nach ihrer Entdeckung eine Reihe von Behauptungen, die über Entstehung von verschiedenen Stoffen aus reinem Wasser oder aus solchen Flüssigkeiten, die nichts davon enthielten, aufgestellt wurden, glaublich erscheinen lassen. Mit ihrer Prüfung beschäftigte sich Davy[1]), der zunächst die scheinbare Entstehung von Säuren und Basen auf die Ansammlung geringster Mengen aus Verbindungen, die sich in den Flüssigkeiten vorfinden oder aus den Gefässen auflösen, zurückführte. Er zeigte, dass Gefässe von Gyps, Flusspath, Schwerspath, Basalt, Lava, Glas etc. durch Wasser angegriffen werden; nur Gefässe von Gold gaben reine Resultate; und in ihnen war eine Entstehung basischer oder saurer Stoffe aus ganz reinem Wasser nicht zu beobachten.

Weitere Untersuchungen über die Zerlegung von Salzen und die Wanderung ihrer Bestandteile nach den Polen zu, sowie elektroskopische Versuche über die Elektrizität, welche Metalle in Berührung mit Säuren und Alkalien annehmen, führten ihn zu einer elektrischen Theorie der chemischen Verwandtschaft, deren Grundzüge die folgenden sind.

Die chemischen Verwandtschaften werden im allgemeinen durch die elektrischen Eigenschaften der Atome bestimmt, die gegenseitige Anziehung derselben ist eine Folge der Anziehung der in ihnen enthaltenen Elektrizität. Je nachdem diese verschieden ist, ist die Wahlverwandtschaft verschieden. Mit steigender Temperatur wächst die Stärke der elektroskopischen Spannung; gleichzeitig nimmt die Verwandtschaft zu.

Den elektrischen Zustand der Atome, durch welchen sie einander anziehen oder abstossen, führt Davy später[2]) auf die Erscheinungen der Kontaktelektrizität zurück. Dieselbe Ursache, welche bei der Berührung zweier verschiedener Körper sie verschiedene elektrische Zustände annehmen lässt, ist auch zwischen den Atomen thätig, und bewirkt die Erscheinungen der chemischen Verwandtschaft. Die letztere ist daher mit der elektrischen Anziehung nicht sowohl eigentlich identisch, sondern beide sind gleichwertige Folgen derselben Ursache.

Die elektrische Zerlegung ist die Zurückversetzung der Atome in den Zustand, welchen sie vor der Vereinigung hatten, durch Zuführung von Elektrizität. Aus dem Zeichen des Pols, an welchem sie sich ausscheiden, lässt sich der Zustand erschliessen, welchen sie in der Verbindung einnahmen; negativ elektrische Atome werden am positiven, positiv elektrische am negativen Pol erscheinen.

---

[1]) Gilb. 28, 1 u. 161. 1808; Bak. Lect. der Roy. Soc. 20. Nov. 1806.

[2]) Elem. of Chem. Philos. 1812.

Die Davysche Theorie wurde in der Folge verlassen, als Voltas Ansicht, dass durch die Berührung verschiedener Körper an und für sich Elektrizität entstehe, durch die Vertreter der „chemischen" Theorie des Galvanismus in den Hintergrund gedrängt wurde, nach welcher ein chemischer Vorgang das Primäre bei der Entstehung elektrischer Verschiedenheiten sein sollte. Indessen findet sich bei Davy eine vollkommene Klarheit über diesen Punkt; er spricht schon 1806 ausdrücklich aus, dass die elektrische Spannung durch die Berührung entsteht, dass der Strom aber zu seiner Unterhaltung einen entsprechenden chemischen Vorgang braucht. Blosse Berührung erzeugt keinen Strom, ein blosser chemischer Vorgang aber auch nicht. Nach 80 Jahren stehen wir jetzt wieder auf dem gleichen Standpunkt.

8. **Elektrochemische Theorie von Berzelius.** Von der eben auseinandergesetzten Theorie Davys unterscheidet sich die von Berzelius wesentlich durch die Annahme, dass die Atome nicht erst bei ihrer Berührung oder Näherung verschiedene elektrische Zustände erhalten, sondern dass sie von vornherein in polarer Anordnung elektrisch seien. In Bezug auf die letztere Annahme stimmt Berzelius' Vorstellung mit einer früher von Schweigger aufgestellten überein, die indessen den Beifall der Fachgenossen nie erhalten hatte.

Die entgegengesetzten Elektrizitäten, die sich an jedem Atom in polarer Anordnung vorfinden, sollen nun nicht in gleicher Menge vorhanden sein, sondern die eine oder andere kann vorwiegen. Ferner können an Atomen verschiedener Art die absoluten Mengen der Elektrizität wie ihre Unterschiede mannigfaltig sich ändern, so dass Atome denkbar sind, in welchen eine oder die andere Polarität sehr überwiegt, obwohl die Gesamtmenge der Elektrizität und daher die entsprechende Anziehung nicht gross ist, während andererseits Atome, welche grosse aber annähernd gleiche Mengen der entgegengesetzten Elektrizitäten enthalten, ohne ausgesprochen positiven oder negativen Charakter doch starke Affinitäten entwickeln können.

Zu quantitativ für die Bestimmung von Affinitätsgrössen verwertbaren Ergebnissen hat diese Theorie ebensowenig geführt, wie alle vorhergehenden. Ihre Bedeutung für die chemische Systematik ist bereits an früherer Stelle gewürdigt worden. Wenn gegenwärtig auch die dualistische Auffassung der chemischen Verbindungen, welche Berzelius als notwendige Konsequenz seiner Hypothese zur Grundlage seines Systems gemacht hatte, endgültig beseitigt ist, so steckt doch in der elektrochemischen Spannungsreihe, durch welche er seiner Theorie gemäss die Affinitätsverhältnisse der Elemente untereinander wenigstens qualitativ

ausdrückte, ein thatsächlicher Kern, der noch nicht zu genügender Entwicklung hat gelangen können. In der That bedient man sich heute, wo die elektrochemische Theorie in den Lehrbüchern kaum dem Namen nach erwähnt wird, immer noch der alten Terminologie, um Verhältnisse zu bezeichnen, deren Berücksichtigung die neueren Theorieen noch nicht ermöglicht haben. So wird die Stärkung der Säuren durch eintretende Chloratome, ihre Schwächung durch Aufnahme von Amidgruppen, die Orientierung eintretender Substituenten am Benzol und seinen Abkömmlingen durch bereits vorhandene Atome oder Atomgruppen immer noch in Ausdrücken dargestellt, die der elektrochemischen Theorie entlehnt sind, wenn man die negativen Eigenschaften der Säuren durch den Eintritt negativer Atome stärker, durch positive Gruppen schwächer werden lässt, oder wenn man sagt, eintretende negative Radikale stellen sich im Benzol zu vorhandenen negativen in die Meta-, zu positiven in die Ortho- und Para-Stellung.

9. **Neuere Theorien.** Durch das Bedürfnis, die herandrängende Fülle empirischen Materials der aufblühenden organischen Chemie übersichtlich zu ordnen, ist das bei Berzelius noch einigermassen vorhanhandene Gleichgewicht zwischen dem formalen und materialen Inhalt der chemischen Theorie für lange Zeit völlig zu Gunsten des ersten verschoben worden. Begünstigt wurde diese, die gleichmässige Entwicklung der Wissenschaft beeinträchtigende Richtung durch die ungenügende Art des Widerstandes, mit welchem Berzelius den neueren Ergebnissen, insbesondere den Substitutionsbeziehungen entgegentrat. Mit dem Siege über den altersschwachen Verteidiger des Elektrochemismus glaubte man diesen selbst beseitigt zu haben, und bis heute ist der formale Charakter der chemischen Theorien so vorherrschend geblieben, dass sie wie eben erwähnt, für die der Beobachtung sich aufdrängenden thatsächlichen Beziehungen nicht einmal neue Namen haben schaffen können.

Die Substitutionsvorgänge bildeten die Grundlage der zunächst entwickelten Kerntheorie Laurents, sowie der später durch Gerhardt aufgestellten Typentheorie. Während aber diese die Kerne oder Typen als gegeben annahmen, und nur die Schemata auszufüllen als erforderlich ansahen, wurden in der Valenzlehre diese selbst auf Eigenschaften der Atome zurückgeführt durch die grundlegenden Annahmen, dass jedes Atom eine bestimmte Zahl von Bindungspunkten besitze, welche mit den Bindungspunkten anderer Atome sich zusammenschliessen können. In der ausdrücklichen Formulierung, dass die Sättigung eines gegebenen Atoms nur von der Zahl und Valenz, nicht aber von der Art

der zutretenden Atome abhänge, lag ein formeller Verzicht darauf, die letztere in Betracht zu ziehen.

So ist es denn auch natürlich, dass über den materialen Inhalt der Valenzlehre eine vollständige Gleichgültigkeit herrscht. Wie es kommt, dass ein Kohlenstoffatom gerade vier Bindungspunkte oder Valenzen hat, und ein Wasserstoffatom nur einen; welcher Art die Kräfte sein können, die in so ungewöhnlicher Weise wirken, erscheint den heutigen Chemikern als eine nicht aufzuwerfende Frage. Der einzige Versuch in dieser Richtung ist die von van't Hoff aufgestellte Hypothese über die tetraedische Form der Kohlenstoffatome (I, 830).

Diese Beschränkung ist kein Nachteil, wenn nur das Bewusstsein derselben vorhanden ist. Der Überblick über die Geschichte der chemischen Theorien lehrt, dass keine derselben für die Erforschung der quantitativen Gesetze der chemischen Verwandtschaft von Belang gewesen ist; in allen Fällen war der Rahmen zu weit, um in Zahl und Mass ausdrückbare Konsequenzen nach dieser Seite zu ermöglichen. Gegenwärtig wird der umgekehrte Weg gegangen. Ohne Führung, aber auch ohne Beschränkung durch eine vorgefasste Hypothese werden die Gesetze, nach welchen chemische Vorgänge erfolgen, aufgesucht; ist erst ein genügend weites Gebiet zugänglich gemacht, so wird seine Beleuchtung durch eine veranschaulichende Hypothese nicht lange auf sich warten lassen.

Zweites Kapitel.
Ältere Geschichte der Affinitätsbestimmungen.

1. **Erste Anfänge.** Die Vorstellung einer verschiedenen Stärke der chemischen Verwandtschaft ist notwendig an die Vorstellung, dass die Stoffe auch in ihren Verbindungen ihre Natur beibehalten, also an den realen Begriff der chemischen Elemente geknüpft, und entwickelte sich demnach nicht, bevor der letztere in das Bewusstsein der Chemiker übergegangen war, d. h. nicht vor dem siebzehnten Jahrhundert. Glauber und Boyle sind die ersten Autoren,[1]) bei denen viele chemische Vorgänge auf eine Verschiedenheit der chemischen Kräfte zurückgeführt werden. Bei Glauber findet diese Erkenntnis noch den naiven bildlichen Ausdruck des Empedokles von Liebe und Hass, Boyle wendet Umschreibungen an. Die Newtonsche Idee der Fernewir-

[1]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 293.

kung der Atome brachte alsbald eine anschauliche Vorstellung über die Ursache dieser Verschiedenheiten mit sich: die Atome ziehen sich je nach ihrer Natur mit verschiedener Intensität an.

Mit dieser Möglichkeit, die Ergebnisse der Erfahrung kurz und anschaulich auszudrücken, nahm die Ermittelung und Zusammenstellung der hierher gehörigen Thatsachen bald eine wichtige Stelle in der chemischen Forschung ein. Nachdem schon Glauber und Boyle Reihen chemisch ähnlicher Stoffe angegeben hatten, von denen jeder den anderen aus bestimmten Verbindungen zu verdrängen vermag, hatte Stahl zu Beginn des achtzehnten Jahrhunderts zahlreiche derartige Verwandtschaftsreihen aufgestellt, und H. F. Geoffroy gab diesen eine Form, welche seitdem beibehalten wurde. An den Kopf einer jeden Verwandtschaftsreihe stellte er einen bestimmten Stoff, und darunter ordnete er alle Stoffe, die zu jenen Verwandtschaft hatten, so an, dass die mit der grösseren Verwandtschaft begabten den Anfang machten, und stufenweise die schwächeren folgten. Jeder in der Tabelle namhaft gemachte Stoff verdrängt aus der Verbindung mit dem überschriebenen gemeinsamen Bestandteil jeden nachfolgenden und wird von jedem vorausgehenden verdrängt.

So sehr diese Darstellung der Thatsachen eben nur Thatsachen zu enthalten scheint, so lag ihr doch eine ganz bestimmte Hypothese über die Wirkungsweise der chemischen Kräfte zu Grunde. Dieselbe wurde auch von Geoffroy, aber nicht als Hypothese, sondern als Axiom ausgesprochen, und lautete: Wenn zu der Verbindung zweier Stoffe ein dritter kommt, welcher zu einem derselben grössere Verwandtschaft hat, als sie unter einander haben, so verbindet er sich mit diesem und verdrängt den anderen. Den Verwandtschaftstafeln lag also die Hypothese zu Grunde, dass die Affinität a u s s c h l i e s s l i c h und e i n d e u t i g wirkt.

Die Affinitätstabellen waren um die Mitte des vorigen Jahrhunderts in allgemeinem Gebrauch. Sie wurden beständig erweitert und vervollkommnet, und die ganze Entwicklung erreichte ihren Höhepunkt und fand ihren Abschluss durch den schwedischen Chemiker Torbern Bergmann.

2. Bergmanns Verwandtschaftslehre.[1]) Indem Bergmann die Ursache chemischer Verbindungsvorgänge mit der der allgemeinen Massenanziehung gleich setzt, erörtert er zunächst, wie die Art der Wechselwirkung ganz verschieden ist, je nachdem die Dimensionen der Massen klein sind im Verhältnis zu ihren Entfernungen, oder umgekehrt. Im

---

[1]) Torberni Bergmann Opusc. phys. et chem. III, 291. Upsala 1783.

letzten Falle, wo die Wirkungen kaum ausserhalb der unmittelbaren Berührung merklich werden, sind sie um so kräftiger, je besser die Berührung ist. Daher wirken flüssige Stoffe besser, als feste, und Dämpfe besser als beide.

Die Stärke der gegenseitigen Anziehung lässt sich noch nicht in Mass und Zahl ausdrücken, sondern es lässt sich nur sagen, in welchem von zwei gegebenen Fällen sie grösser ist, so dass man Reihen derselben aufstellen kann.

Man kann verschiedene Arten der Anziehung unterscheiden. Zwischen gleichartigen Teilchen wirkt die attractio aggregationis, zwischen verschiedenen die attractio compositionis, welche, je nachdem sie auf nassem oder trockenem (feuerflüssigem) Wege wirkt, als attractio solutionis und fusionis auftritt. Wirkt zwischen je zweien von drei Stoffen die Anziehung so, dass einer von ihnen aus der Verbindung ausgeschlossen wird, so liegt attractio simplex electiva oder einfache Wahlverwandtschaft vor; wirkt die Anziehung zwischen zwei zusammengesetzten Stoffen so, dass die Bestandteile sich austauschen, so hat man attractio duplex, doppelte Wahlverwandtschaft. Die beiden letzten sind bei weitem die wichtigsten.

Die Frage, ob es eine konstante Ordnung der Anziehungen gebe, wird gestellt und bejahend beantwortet. Es sind zwar scheinbare Abweichungen vorhanden, dieselben verschwinden aber bei sorgfältiger Prüfung. Die einzige Ursache, welche die Verwandtschaften ändert und ihre Ordnung zuweilen umkehrt, ist die Wärme.

Ist also ein Stoff A gegeben, welcher sich mit Stoffen a, b, c verbinden kann, und wird, wenn auf die Verbindung A c der Stoff b einwirkt, A b gebildet und c wieder in Freiheit gesetzt, so hat b eine grössere Verwandtschaft zu A, als c. Wird die Verbindung A b ihrerseits von a zersetzt, so dass sich A a und b bildet, so ist die Verwandtschaft von a zu A grösser, als die von b, und die drei Stoffe bilden die Verwandtschaftsreihe a, b, c.

Indem nun die Werte der Anziehung zwischen A und a, b und c mit der Temperatur in verschiedenem Masse sich ändern, kann es geschehen, dass ihre Reihenfolge sich umkehrt. Namentlich trifft dies ein, wenn einer der Stoffe flüchtig ist; alsdann wird seine Verwandtschaft mit steigender Temperatur immer geringer, während sie bei nichtflüchtigen Stoffen als konstant angesehen werden kann. Die Wärme muss daher als eine zur Anziehung hinzutretende äussere Kraft betrachtet werden, und es sind für jeden Stoff zwei Verwandtschaftsreihen aufzustellen, von denen eine für den nassen Weg bei gewöhnlicher

Temperatur, die andere für den trockenen Weg in der Schmelzhitze giltig ist.

Die gesetzmässigen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft werden häufig durch scheinbare Ausnahmen verdeckt. Bergmann unterscheidet mehrere Arten von Anomalien. Die häufigsten sind die bei der doppelten Wahlverwandtschaft auftretenden, wo die Stoffe sich zuweilen nicht so ordnen, dass die mit den stärkeren Verwandtschaften begabten sich mit einander verbinden, wie die Theorie verlangt, sondern anders. Der Autor sucht einzelne Fälle zu erklären; es würde zu weit führen, auf diese Erörterungen einzugehen.

Fernere Anomalien können entstehen, wenn einer der Stoffe während der Reaktion sich verändert. So greift arsenige Säure die Nitrate an, indem sie sich wie ein „Schwefel" verhält, d. h. oxydiert wird. Findet keine Ausscheidung eines festen oder gasförmigen Stoffes statt, so hat scheinbar oft keine Vertreibung stattgefunden, weil man keine Veränderung sieht. In solchen Fällen gewähren andere Kennzeichen, wie Geruch und Geschmack häufig Auskunft. Dies sind die scheinbaren Ausnahmen durch Löslichkeit.

Zuweilen wirkt der hinzugefügte Stoff nicht austreibend auf einen Bestandteil der binären Verbindung, sondern vereinigt sich mit dieser zu einer dreifach zusammengesetzten Verbindung, so z. B. Ammoniak, Salzsäure und Quecksilber. Dies sind die Ausnahmen „ex copula trium materium".

Eine letzte Reihe von Ausnahmen entsteht endlich „ex determinata alterutrius ingredientis abundantia". Man hat hier keine Vorausnahme der später erkannten Massenwirkung zu suchen, sondern der Paragraph enthält die Erörterung der besonderen Verhältnisse bei der Bildung saurer Salze und dergleichen.

In einem besonderen Abschnitt wird die Methode auseinandergesetzt, mittelst welcher die Reihenfolge der Affinitäten bestimmt wird. Sind a, b, c, d, e verschiedene Stoffe, deren Anziehung zu einem Stoff A man bestimmen will, so löst man die Verbindung Ad in Wasser auf, fügt etwas von e hinzu und beobachtet den Erfolg, der entweder sofort, oder erst nach Stunden, vielleicht erst beim freiwilligen Verdampfen zur Trockne oder beim Zusatz von Weingeist eintritt. Ist ein Niederschlag entstanden, so muss man ihn untersuchen, ob er wirklich die Verbindung Ae darstellt. Auch ist der Versuch mit grösseren Mengen von e zu wiederholen. Besondere Massnahmen sind zu treffen, wenn e unlöslich ist.

In ähnlicher Weise ist das Verhalten der Verbindung Ad gegen

c, b und a zu erforschen, ferner das der Verbindungen Ac, Ab und Aa gegen die anderen Stoffe. Enthält die Reihe n Glieder, so sind n (n — 1) Versuche erforderlich, um die Reihenfolge zu ermitteln; ferner ist mit denselben Stoffen eine Anzahl entsprechender Versuche auf trockenem Wege, in Tiegeln oder Retorten, auszuführen.

Bergmann hat zwar die „Herculesarbeit“ der von ihm auf 30000 berechneten Versuche zur vollständigen Aufstellung der Affinitätstafeln der berücksichtigten 59 Stoffe nicht ausgeführt, aber immerhin ein sehr reichliches Material zusammengetragen, welches er in zahlreichen Tabellen übersichtlich niedergelegt hat. In diese Einzelheiten einzugehen ist hier nicht der Ort.

3. **Zusätze.**[1]) Die Bergmannschen Aufstellungen der einfachen und doppelten Wahlverwandtschaft wurden bald vermehrt. Von geringer Bedeutung war die Hinzufügung der vielfachen Wahlverwandtschaft, wichtig dagegen die Aufstellung der reciproken Wahlverwandtschaft, welche Macquer 1778 einführte. Dieselbe findet statt, wenn bei der doppelten Wahlverwandtschaft geringe Verschiedenheiten der Umstände die Vorgänge bald in einem, bald im entgegengesetzten Sinne verlaufen lassen.

Affinitas producta findet nach Gren (1794) statt, wenn ein Stoff A zu einer Verbindung BC Verwandtschaft hat, ohne solche zu den getrennten Bestandteilen A oder B zu zeigen.

Endlich wurde Foucroy und Vauquelin durch eine Reihe beobachteter Thatsachen zur Aufstellung eines eigentümlich widerspruchsvollen Begriffs, der affinité disposante oder prädisponierenden Wahlverwandtschaft geführt. Sie ist wirksam, wenn ein chemischer Vorgang, welcher zwischen vorhandenen Stoffen eintreten könnte, erst dann stattfindet, wenn ein anderer Stoff hinzugefügt wird, welcher zu einem der möglichen Produkte Verwandtschaft hat. So erklärte man früher die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Zink. Das Zink kann bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser nicht zersetzen, um Zinkoxyd zu bilden. Kommt aber Schwefelsäure dazu, welche zu dem (noch nicht vorhandenen) Zinkoxyd Verwandtschaft hat, so prädisponiert sie das Zink zur Wasserzersetzung. Wenn auch gegenwärtig dieser Fall keiner solchen Erklärung bedarf, vielmehr unter die Rubrik der einfachen Wahlverwandtschaft fällt, so giebt es doch noch Erscheinungen genug, welche in jene Rubrik gehören; ihre Erklärung lässt sich gleichfalls

[1]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 305.

ohne die Annahme einer prädisponierenden Wahlverwandtschaft vermittelst der kinetischen Molekulartheorie geben.

Endlich mag noch der merkwürdige Versuch von Guyton de Morveau (1786), Zahlenwerte für die Affinitätsgrössen aufzustellen, erwähnt werden. Indem er die Verwandtschaft zwischen verschiedenen Säuren und Basen als durch gewisse Zahlen bestimmt ansah, suchte er diese so zu bestimmen, dass bei den Reaktionen durch doppelte Wahlverwandtschaft, wie sie erfahrungsgemäss stattfinden, die Summe der befriedigten Affinitäten die der getrennten übertrifft. So erhielt er folgende Tabelle:

	Schwefels.	Salpeters.	Salzs.	Essigs.	Kohlens.
Baryt	66	62	36	29	14
Kali	52	58	32	26	9
Natron	58	50	28	25	8
Kalk	54	44	20	19	12
Ammoniak	46	38	14	20	4
Magnesia	50	40	16	17	6
Thonerde	40	36	10	15	2

Die Tafel hat nur noch historisches Interesse, denn sie entspricht abgesehen von der Willkür der Zahlenwerte nicht ihrem Zweck, da manche Umsetzungen, welche nach der Tabelle nicht stattfinden könnten, eintreten und umgekehrt.

4. **Die Massenwirkung.** In der Entwicklung der Wissenschaft sind entscheidende Fortschritte nicht allein dadurch bedingt, dass neue Thatsachen aufgefunden und neue Ideen ausgesprochen werden, sondern nicht minder häufig dadurch, dass Annahmen, welche stillschweigend gemacht wurden und als selbstverständlich galten, in Frage gezogen werden. Die alten Anschauungen über die Natur und Wirkungsart der chemischen Verwandtschaft hatten in T. Bergmann ihre mustergiltige Darstellung und Vollendung gefunden. Die Affinitätslehre schien abgeschlossen: da wurde die ausdrücklich ausgesprochene und stets als zweifellos festgehaltene Grundlage derselben erschüttert und als unhaltbar erwiesen.

C. L. Berthollet, welcher wie Bergmann von der Annahme ausging, dass die chemische Verwandtschaft von der Gravitation nicht wesentlich verschieden sei, zog daraus den nicht abzuweisenden Schluss, dass alsdann die Wirkung der chemischen Verwandtschaft wie die der allgemeinen Anziehung notwendig den Massen der auf einander wirkenden Stoffe proportional sein müsse. Dann aber konnte die Vorstellung, welche man sich bis dahin als die nächstliegende und mit den meisten Thatsachen übereinstimmende gemacht hatte, dass nämlich die che-

mische Verwandtschaft ausschliesslich und in einem Sinne wirke, nicht mehr festgehalten werden. Neben der Stärke der chemischen Verwandtschaft tritt die Masse des wirkenden Stoffes als gleich wichtiger Faktor auf, und ein geringer Wert der ersteren kann durch eine grosse Masse kompensiert werden. Wird eine Verbindung (A, B) durch einen Stoff C zerlegt, so dass sich (A, C) und B bilden, so nimmt durch den Vorgang selbst die Menge von C ab und die von B zu, und es muss über kurz oder lang ein Zustand eintreten, wo die Menge von C so klein, und die von B so gross geworden ist, dass C nicht weiter wirken kann. So wie man also die chemische Wirkung als von der Masse abhängig ansieht, so gelangt man zu dem Schluss, dass einseitige und ausschliessliche chemische Vorgänge im Allgemeinen gar nicht stattfinden, sondern dass durch das Spiel der Affinitäten stets alle bei dem Vorgang möglichen Stoffe entstehen, und sich im zusammengesetzten Verhältnis ihrer Affinität und ihrer Masse im Gleichgewicht halten werden.

Der Entwicklung und experimentellen Bewahrheitung dieses Gedankens hat Berthollet einen grossen Teil seiner Thätigkeit gewidmet. Er hat die Ergebnisse derselben in seinem berühmten Essai de statique chimique[1]) niedergelegt. Das Buch hat das Schicksal so vieler bedeutender Werke geteilt, viel gelobt und wenig gelesen zu werden. Da mit demselben eine neue Epoche in der Chemie beginnt, deren Entwicklung allerdings sich bis in die neueste Zeit verzögert hat, so setze ich die Einleitung des Werkes vollständig hierher.

5. **Berthollets Einleitung zum Versuch einer chemischen Statik.** „Die Kräfte, welche die chemischen Vorgänge bewirken, rühren sämtlich von der Wechselwirkung zwischen den Molekeln der Stoffe her, welcher man den Namen der Verwandtschaft gegeben hat, um sie von der astronomischen Anziehung zu unterscheiden.

„Es ist wahrscheinlich, dass beide dasselbe sind. Aber da die astronomische Anziehung sich zwischen den Massen in solchen Abständen äussert, dass die Form der Molekeln, ihre Entfernungen und ihre besonderen Zustände keinen Einfluss ausüben, so sind ihre Wirkungen, welche stets den Massen und dem umgekehrten Quadrat der Abstände proportional erfolgen, der strengen Berechnung zugänglich. Die Wirkungen der chemischen Anziehung oder der Verwandtschaft sind im Gegenteil dermassen von besonderen und häufig unbestimmbaren Bedingungen abhängig, dass man sie nicht aus einem allgemeinen Grundsatz ableiten kann, sondern gezwungen ist, sie von Fall zu Fall festzu-

---

[1]) Paris bei Firmin Didot, an XI (1803).

stellen. Nur einige wenige dieser Wirkungen lassen sich so weit von anderen Erscheinungen befreien, dass man sie einer scharfen Berechnung unterwerfen kann.

„Nur die Beobachtung kann somit dienen, um die chemischen Eigenschaften der Stoffe, oder die Verwandtschaften festzustellen, vermöge deren sie unter bestimmten Umständen ihre Wechselwirkung äussern. Da indessen wahrscheinlich die Verwandtschaft ihrem Wesen nach von der allgemeinen Anziehung nicht verschieden ist, so muss sie gleichfalls den allgemeinen Gesetzen der Mechanik über die Wirkung der Masse unterworfen sein, und es ist natürlich, anzunehmen, dass in dem Maasse, als die Sätze der Chemie allgemeineren Charakter annehmen, sie denen der Mechanik ähnlich sein werden. Aber wenn man auch schon jetzt auf dies Ziel hinweisen kann, so kann man doch nicht anders, als auf dem Wege der Beobachtung zu demselben gelangen.

„Die unmittelbare Wirkung der von einem Stoffe bethätigten Verwandtschaft ist immer ein Verbindungsvorgang: alle Ergebnisse chemischer Vorgänge rühren von der Bildung irgend einer Verbindung her.

„Jeder Stoff, welcher in Verbindung zu treten strebt, wirkt nach Massgabe seiner Verwandtschaft und seiner Menge. Diese Wahrheiten sind der letzte Ausdruck aller chemischen Beobachtungen.

„Indessen müssen erstens die verschiedenen Verbindungstendenzen als ebensoviel Kräfte angesehen werden, welche zu einem Ergebnis zusammenwirken, und sich durch ihren Gegensatz teilweise zerstören. Daher muss man diese Kräfte einzeln unterscheiden, um sie unter einander zu vergleichen und zur Erklärung der Vorgänge zu gelangen, welche sie bewirken.

„Zweitens hängt die chemische Wirkung eines Stoffes nicht nur von der den Bestandteilen eigenen Verwandtschaft und von seiner Masse ab, sondern auch noch vom Zustand der Bestandteile, wie er etwa durch einen thatsächlichen Verbindungsvorgang, welcher einen Teil derselben verschwinden lässt, oder auch durch ihre Ausdehnung oder Verdichtung, wodurch die gegenseitige Entfernung der Teilchen sich ändert, bedingt wird. Diese Umstände bestimmen, indem sie die Eigenschaften der kleinsten Teilchen eines Stoffes beeinflussen, das, was ich seine Konstitution nenne und um die chemische Wirkung in ihre Teile zu zerlegen, muss man nicht nur jeden dieser Umstände bestimmen, sondern auch alle anderen, welche mit diesen in Beziehung stehen.

„Die Eigenschaften der Stoffe, welche in solcher Weise ihre Ver-

wandtschaft beeinflussen, haben ausser den Wirkungen, welche die chemische Verbindung hervorbringt, noch andere, die den Gegenstand verschiedener Teile der Physik bilden. Es giebt sogar manche Erscheinungen, welche, obwohl sie ganz oder zum Teil durch ihre Verwandtschaft hervorgebracht werden, trotzdem unter anderen Gesichtspunkten betrachtet werden müssen, sei es, dass die Verwandtschaft nur einen geringen Anteil an ihnen hat, sei es, dass der Versuch noch nicht die Möglichkeit ergeben hat, die besonderen Verwandtschaften zu bestimmen, welche hier wirksam sind. Man nennt physikalische Eigenschaften alle diejenigen, welche nicht unmittelbar von der Verwandtschaft abzuhängen scheinen.

„Daraus folgt, dass zwischen den physikalischen und den chemischen Eigenschaften häufig Beziehungen vorhanden sein müssen. Man wird auf die einen, wie auf die anderen bei der Erklärung von Erscheinungen, bei welchen sie mitwirken, zurückzugreifen haben, und zwischen den einzelnen Gebieten der Naturwissenschaft muss eine enge Beziehung festgehalten werden, damit sie sich wechselseitig Licht bringen.

„Die Sätze, welche man aus den nach allen Seiten untersuchten Thatsachen ableitet, und die Erklärung der chemischen Erscheinungen auf Grundlage ihrer Beziehungen zu allen mitbestimmenden Eigenschaften, bilden die Theorie, welche man in eine allgemeine und in besondere unterscheiden kann.

„Es giebt Wissenschaften, welche bis zu einem gewissen Grade der Vollkommenheit ohne den Beistand irgend einer Theorie sich entwickeln können, allein vermittelst einer willkürlichen Ordnung, nach welcher man die Beobachtung der hauptsächlichen Thatsachen zusammenstellt. So ist es nicht in der Chemie, wo die Beobachtungen fast stets Experimente erfordern, und wo die Thatsachen die Ergebnisse künstlicher Vereinigungen der erforderlichen Umstände sind. Um Versuche zu planen, muss man ein Ziel haben und von einer Hypothese geleitet werden; um Beobachtungen zu verwerten, muss man sie unter irgend welchen Gesichtspunkten vergleichen und wenigstens einige der erforderlichen Umstände ermitteln, die der beobachteten Erscheinung zu Grunde liegen, damit man diese wieder erzeugen kann. So sind Annahmen von illusorischer Beschaffenheit, abenteuerliche Ideen, die uns heute lächerlich erscheinen, die aber äusserst eingehende Untersuchungen hervorgerufen haben, in der Kindheit der Chemie nötig gewesen, weil durch die Kenntnis einer grossen Zahl von Thatsachen vermittelt, eine Menge von Eigenschaften erkannt und mancherlei Betriebe verbessert worden sind.

„Dabei schwoll indessen die Chemie nur durch unvollständige Beobachtungen und spezielle Hypothesen an, welche unter einander in keiner Verbindung standen und ohne Beziehung auf allgemeine Gesetze sich wie Einfälle der Einbildungskraft folgten. Stolz abgesondert von den anderen Wissensgebieten entfernte sie sich in dem Masse, wie sie anwuchs, mehr und mehr von dem Charakter einer wahren Wissenschaft.

„Erst als die Affinität als gemeinsame Ursache aller Verbindungsvorgänge erkannt worden war, durfte man sie als eine Wissenschaft ansehen, welche allgemeine Prinzipien besitzt; seitdem hat man begonnen, die Reihen der Verbindungen der verschiedenen Elemente in Gesetz und Ordnung zu bringen, und ihre Verhältnisse zu bestimmen.

„Bergmann hat der Anwendung dieses ersten Prinzips eine grosse Ausdehnung gegeben. Er hat die meisten Umstände aufgedeckt, welche seine Wirkungen verdecken oder abändern können, und hat auf dasselbe verschiedene analytische Methoden begründet, welche dadurch bis zu einem bisher unerreichten Grad der Genauigkeit gelangten.

„Da indessen damals der Sauerstoff noch unbekannt war, welcher eine grosse Zahl von Erscheinungen bedingt und dessen Verwandtschaften zu den energischsten gehören, so musste man die Wirkungen desselben durch Hypothesen ersetzen. Kaum hatte aber Priestley diesen wichtigen Stoff entdeckt, so bestimmte Lavoisier seine Verbindungen und führte die zahllosen Wirkungen desselben auf ihre wahre Ursache zurück. Das helle Licht, welches diese Entdeckungen nicht nur auf die unmittelbar mit ihnen in Beziehung stehenden Thatsachen, sondern überhaupt über die Wirkungen der Gase warfen, von denen mehrere zu jener Zeit entdeckt wurden, erwarb der durch sie hervorgerufenen Umwälzung der Chemie ein Anrecht darauf, als eine neue und allgemeine Theorie angesehen zu werden.

„Die genauere Untersuchung einer durch den Einfluss, welchen sie auf die Wirkungen der chemischen Verwandtschaft ausübt, gleich bedeutsamen Ursache, die der Wärme, war gleichfalls zur Erklärung der meisten Erscheinungen erforderlich. Man verdankt Black die Entdeckung der wesentlichsten Eigenschaften der Wärme. Später haben sie verschiedene Physiker beschäftigt; genauen Gesetzen wurden sie unterworfen in einer gelehrten Abhandlung, welche man Laplace und Lavoisier verdankt.

„Man sieht also, dass gegenwärtig die Chemie die Kenntnis der grundlegenden Ursachen gewonnen hat, welche jede chemische Wirkung begleiten und die Quelle aller durch diese hervorgebrachten Erschei-

nungen sind. Die Chemie kann daher gegenwärtig auf Prinzipien gegründet werden, deren Anwendung alle Wissensgebiete, die sie umfassen, auf das schnellste hat fortschreiten lassen.

„Da die Spezialtheorien sich nur auf die Betrachtung bestimmter Thatsachen, oder einiger Klassen von Erscheinungen beziehen, so können sie sich oft auf eine strenge Anwendung wohlerkannter Prinzipien beschränken und sind dann nichts als der reservierte Ausdruck der Erfahrung, bis die Entwicklung der Wissenschaft ihnen eine weitere Ausdehnung giebt. Sie haben dann die ganze Gewissheit unmittelbarer Sinneswahrnehmungen. Das gilt insbesondere von der Bestimmung der Elemente zusammengesetzter Stoffe und den dazu angewandten Methoden.

„So verhält es sich nicht mit der allgemeinen Theorie, welche alle besonderen umfasst und deren Aufgabe es ist, zu unterscheiden, was es an den chemischen Eigenschaften aller Stoffe gemeinsames und was es besonderes, von der speziellen Natur jedes Stoffes abhängiges giebt. Sie soll ihr Licht auf jeden Gegenstand werfen, alle Methoden vervollkommnen, die Resultate sammeln und vergleichen, den ganzen Wirkungsbereich jeder einzelnen Ursache, und die Gesamtheit aller Ursachen erfassen, welche bei einem Vorgang beteiligt sind. Sie soll den Blick auch über die Grenzen der Beobachtung hinausführen, indem sie nicht nur die Erscheinungen vergleicht, deren Ursachen bekannt sind, sondern auch auf Beziehungen hinweist, die zwischen bekannten Thatsachen, und solchen, die erst zu erforschen sind, bestehen. Und wenn sie eine Anzahl Beobachtungen, deren Folgen sie nicht gewahr wird, sei es weil sie noch erst durch neue und besser angeordnete Versuche aufzuklären sind, sei es, weil die Komplikation der mitwirkenden Ursachen zu gross ist, unerklärt lassen muss, so wird sie doch zu ihnen alsbald zurückkehren, so wie ein leitender Schimmer sich zeigt.

„Diese Theorie beruht notwendiger Weise auf wohlerkannten Wahrheiten und auf mehr oder weniger begründeten Schlüssen. Durch die Anwendung der Prinzipien, zu welchen sie gelangt, gewährt sie mehr oder weniger vollständige und sichere Erklärungen der verschiedenen Erscheinungen. Durch den Fortschritt der Beobachtungen und die Wechselwirkung mit anderen Wissenschaften erweitert und vervollkommnet sie sich in zunehmendem Masse.

„Sowie man die allgemeinen Beziehungen erkannte, auf welche alle chemischen Wirkungen zurückgeführt werden können, beeilte man sich, die Bedingungen der chemischen Verwandtschaft, welche zu allen Erklärungen ausreichten, als feste und bestimmte Gesetze aufzustellen.

Umgekehrt stützte man alle Erklärungen auf diese Gesetze und in der hierdurch erlangten Ausdehnung der Wissenschaft sah man ihren wesentlichen Fortschritt.

„Überzeugt, dass die in der Chemie angenommenen Prinzipien und ihre unmittelbaren Konsequenzen, die wieder als sekundäre Prinzipien angewendet werden, noch nicht als grundlegende Axiome angesehen werden dürfen, habe ich sie einer erneuten Prüfung unterworfen. In meinen Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Verwandtschaft habe ich die Beobachtungen veröffentlicht, welche mich zu der Überzeugung gebracht haben, dass die gebräuchliche Ansicht über die Wirkungen der Verwandtschaft keine richtige ist.

„Der Zweck des gegenwärtigen Werkes ist, meine früheren Bemerkungen auf alle Ursachen auszudehnen, welche die Ergebnisse der chemischen Wirkung, oder des Produktes von Affinität und Menge, abändern können. Ich werde daher die wechselseitige Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften der Stoffe, sowie die bei ihrer Wechselwirkung entstehenden Kräfte in ihren Wirkungen untersuchen und bestimmen, welche zu dem Ergebnis mit-, und welche entgegengewirkt haben.

„Das Werk ist in zwei Teile geteilt. Im ersten untersuche ich die Elemente der chemischen Wirkungen, im zweiten betrachte ich die Stoffe, welche solche ausüben und sich zumeist bei chemischen Vorgängen thätig erweisen, indem ich sie nach ihrer Beschaffenheit, d. h. nach den Beziehungen zwischen ihren Affinitäten ordne.

„Die erste Wirkung der Verwandtschaft, welche ich in Betracht ziehe, ist die, durch welche der Zusammenhang der Teilchen eines Körpers bewirkt wird. Die Wirkung der wechselseitigen Verwandtschaft der Teilchen kennzeichne ich als die Kohäsionskraft; es ist eine Kraft, die allen Kräften entgegenwirkt, durch welche die von jener zusammengehaltenen Teilchen in andere Verbindungen übergeführt werden sollen.

„Alle Verwandtschaften, welche durch ihre Thätigkeit die Wirkung der Kohäsion zu vermindern streben, müssen als entgegengesetzte Kräfte betrachtet werden, deren Resultat eine Auflösung ist. Wenn also eine Flüssigkeit auf einen festen Körper wirkt, so wird ihre Lösungskraft die Verflüssigung des letzteren bewirken, wenn sie grösser ist, als die Kohäsion. Zuweilen zeigt sich dieser Erfolg unmittelbar; in anderen Fällen muss die Kohäsion zunächst durch eine beginnende Verbindung geschwächt sein. Ferner kann die Flüssigkeit nur auf die Oberfläche des festen Körpers wirken und sie benetzen und schliesslich findet auch nicht einmal dies statt, wenn die Verwandtschaft zwischen beiden ge-

ringer ist, als die wechselseitige Verwandtschaft der Flüssigkeitsteilchen. Die beiden Kräfte bringen daher je nach ihrem Verhältnis, verschiedene Ergebnisse hervor, welche man allerdings unterscheiden muss, aber keineswegs, wie einige Physiker thun, zwei ganz verschiedenen Affinitäten, einer physikalischen und einer chemischen, zuschreiben darf.

„Die Wirkungen der Kohäsionskraft sind den Chemikern zwar nicht entgangen, sie haben sie aber als eine Eigenschaft der thatsächlich festen Körper betrachtet, die mit dem Aufhören des festen Zustandes verschwindet, während doch ihre Wirkungen unsichtbar werden können, ohne darum nicht vorhanden zu sein. Sie verhalten sich wie alle physischen Kräfte, welche durch stärkere überwunden sind, und hier liegt eine Hauptverschiedenheit zwischen meinen Erklärungen und den bisherigen, in welchen auf diese Betrachtung nicht eingegangen wurde.

„Die Wechselwirkung, welche die Teilchen eines Stoffes zu vereinigen strebt, kann durch die Kraft eines Lösungsmittels überwunden werden, und ihre Intensität nimmt in dem Masse ab, als die Menge des Lösungsmittels vermehrt oder seine Wirkung durch die Wärme gesteigert wird. Umgekehrt nimmt sie zu, wenn die erwähnten Umstände sich abschwächen, und bringt schliesslich die ihrem Übergewicht entsprechenden Wirkungen hervor. Daher rühren alle Absonderungen und Fällungen, welche in einer Flüssigkeit stattfinden, und welche von der Bildung eines festen Stoffes bedingt werden.

„Eine bemerkenswerte Wirkung der Kohäsionskraft ist die Krystallisation. Die krystallisierenden Teilchen ordnen sich symmetrisch nach ihrer Wechselwirkung an, wenn die Kohäsionskraft sie von der Flüssigkeit trennt, und die Eigenschaften fester Körper, welche nach einer Richtung leichter spaltbar sind, als nach der anderen, welche mehr oder weniger spröde, mehr oder weniger elastisch, mehr oder weniger dehnsam sind, hängen von dieser Anordnung ab.

„Die verschiedene Löslichkeit der Salze, welche von dem Verhältnis ihrer Kohäsionskraft zur Wirkung des Lösungsmittels bestimmt wird, ist nicht nur die Ursache ihrer Krystallisation, sondern auch die ihrer successiven Abscheidung bei der Verdunstung. Diese wirkt nicht nur dem Lösungsmittel entgegen, sondern auch der gegenseitigen Einwirkung der Salze. Denn so lange mehrere Salze in einer Lösung sind, bilden sie eine einheitliche Flüssigkeit, in der alle besonderen Wirkungen sich im Gleichgewicht halten, bis die Kohäsionskraft genügende Intensität erlangt hat, um die am wenigsten löslichen in den festen Zustand übergehen zu lassen.

„Da die unmittelbare Wirkung jedes chemischen Vorganges eine

Verbindung ist, so ist auch die Auflösung eine solche, wenn man sie in Beziehung auf die Kohäsionskraft betrachtet. Nun beobachtet man bei jedem Verbindungsvorgang, dass die Wirkung eines Stoffes proportional der Menge ist, welche sich in der Wirkungssphäre befinden kann; daraus folgt unmittelbar, dass die Wirkung eines Stoffes in dem Masse der Sättigung abnimmt, welche er erfährt.

„Unter den Affinitäten eines Stoffes giebt es häufig vorherrschende, welche durch ihre Beschaffenheit die hervorstechenden Eigenschaften desselben bedingen. Diese energischen Affinitäten dienen zur Einteilung der Stoffe im chemischen System und sind die Ursache der meisten chemischen Vorgänge.

„Alle Eigenschaften, welche von dieser vorherrschenden Affinität abhängen, verschwinden und erscheinen mit dieser. Die Verbindungen solcher Stoffe zeigen neue Eigenschaften, welche zu jenen, die mit der Sättigung verschwunden sind, keine Beziehung haben. Diese sind ihrerseits bedingt durch die Änderungen infolge der Ausdehnung oder Zusammenziehung der Elemente der Verbindung, denn die Wechselwirkung der Atome in einer Verbindung entspricht der Zusammenziehung oder Ausdehnung, welche diese erfährt, und welche die Atome annähert oder entfernt. So haben die Salze, welche mit anderen Stoffen verbunden sind, eine besondere Löslichkeit und eine besondere Krystallisation.

„Wenn die mit einer vorherrschenden Affinität begabten Stoffe eine Verbindung eingehen, welche nicht durch jene bedingt ist, so übertragen sie in die Verbindung alle die Eigenschaften, welche von jener Affinität abhängen, indem diese durch die neue Konstitution, und den Grad der erfahrenen Sättigung nur modifiziert sind. So behält eine Legierung die metallischen Eigenschaften bei, die Eigenschaften aber, welche von der gegenseitigen Lage der Teilchen abhängen, wie die Kohäsion, die Schmelzbarkeit, das spezifische Gewicht erfahren eine der neuen Anordnung der Teilchen entsprechende Abänderung.

„Die vorherrschende und energische Affinität eines Stoffes setzt das Vorhandensein einer ähnlichen Beschaffenheit an einem anderen Stoffe voraus, dessen charakteristische Eigenschaften als entgegengesetzt denen des ersten Stoffes angesehen werden müssen, weil sie sie durch Sättigung aufheben.

„Die Säuren und Basen zeigen im höchsten Grade diese entgegengesetzten Eigenschaften, welche die Hauptquelle chemischer Vorgänge sind; ihre Wechselwirkung beansprucht daher eine besondere Aufmerksamkeit.

„Ich werde zunächst diese Wechselbeziehung der Säuren und Basen, sich gegenseitig unabhängig von der besonderen Beschaffenheit

jeder und den Eigenschaften, welche von ihren Elementen bedingt werden, zu sättigen, als eine allgemeine Eigenschaft betrachten. Da diese gegenseitige Sättigung der Säuren und Basen eine unmittelbare Wirkung ihrer gegenseitigen Verwandtschaft ist, so muss sie als ein Mass derselben angesehen werden, indem man die relativen Mengen, welche dieselbe Wirkung hervorbringen, in Betracht zieht. Daraus folgt, dass die Verwandtschaft der Säuren zu den Basen und umgekehrt proportional der Sättigungskapazität ist. Daher schliesse ich, dass wenn mehrere Säuren auf eine Basis wirken, keineswegs eine von ihnen in ihrer Wirkung die aller anderen übertrifft, so dass sie allein eine Verbindung bildet, sondern jede Säure nimmt ihren Anteil, welche durch ihre Menge und ihre Sättigungskapazität bedingt ist. Ich bezeichne dieses zusammengesetzte Verhältnis als chemische Masse und sage also, dass jede der Säuren, welche um eine Basis konkurrieren, nach Massgabe ihrer Masse wirkt; zur Bestimmung dieser Massen vergleiche ich die Sättigungskapazitäten sowohl aller Säuren für eine Basis, wie aller Basen für eine Säure.

„Man hat zur Erklärung der Verbindungen, welche sich bei der Konkurrenz zweier Säuren um eine Basis und bei der zweier Basen um eine Säure bilden, eine Wahlverwandtschaft angenommen, welche nach ihrer Stufenfolge einen Stoff für den anderen in eine Verbindung eintreten lässt, und bei der gegenseitigen Einwirkung von vier Stoffen zwei Verbindungen bestimmt, welche sich absondern.

„Diese Annahme lässt sich nicht mit dem allgemeinen Verbindungsgesetz in Einklang bringen. Wohl aber ermöglicht die Berücksichtigung der beiden verschiedenen Wirkungen der chemischen Verwandtschaft, insofern diese einerseits die Verbindungen hervorbringt, andererseits die Ursache der Kohäsion ist, alle Thatsachen zu erklären, welche man der Wahlverwandtschaft und der Wirkung der mehrfachen Verwandtschaften zuschreibt.

„Das allgemeine Gesetz, nach welchem die chemische Wirkung von den Stoffen nach Massgabe ihrer Masse und der Intensität ihrer Verwandtschaft ausgeübt wird, ist in seinen Ergebnissen nicht nur von den Kohäsionskräften abhängig, sondern auch von den ausdehnenden Kräften der Wärme, die das Prinzip der Ausdehnsamkeit ist.

„Da alle Stoffe in ihrer Wirkung durch die Wärme beeinflusst werden, und diese daher bei allen chemischen Vorgängen mitwirkt, ist es von Bedeutung, mit Genauigkeit die allgemeinen Eigenschaften derselben sowie die Wirkungen, welche sie unter verschiedenen Umständen hervorbringen kann, zu bestimmen. Ich werde in dieser Beziehung auf

die grundlegenden Einzelheiten eingehen müssen, welche scheinbar meinem vorgesetzten Ziel fernstehen.

„Durch das Verhältnis zwischen der Wechselwirkung, durch welche die Atome eines einfachen oder zusammengesetzten Stoffes sich zu vereinigen streben, und der ausdehnenden Kraft der Wärme, wird die Fähigkeit dieses Stoffes, den festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand anzunehmen, bestimmt. Die Wirkung der Wärme kann je nach Umständen die Verbindung dieses Stoffes mit anderen befördern, oder ihr entgegenwirken. Wenn die Wärme den elastischen (gasförmigen) Zustand hervorbringt, so kann man das entstandene Gas als eine Verbindung derselben ansehen,[1]) und die Spannung (elasticité) als eine dem festen oder flüssigen Zustand entgegenwirkende Kraft. Man muss aber auf die Spannung dasselbe anwenden, was ich über die Festigkeit bemerkt habe: ihre Wirkung macht sich geltend, auch bevor das Gas erscheint.

„Die Kraft der Wärme, welche die gegenseitige Entfernung der kleinsten Teilchen zu vergrössern strebt, würde der Verbindung stets entgegenwirken, wenn nicht die gleichzeitige Verminderung der Festigkeit, die auch ein Hindernis ist, oder die Vermehrung der Spannung, welche die Wirkung der Gase unterstützt, häufig einen grösseren Einfluss besässe. Je nach den besonderen Eigenschaften wird sie daher die Verbindung einzelner Stoffe erleichtern, die anderer erschweren. Diese Wirkungen darf man nicht mit denen der chemischen Verwandtschaft zwischen den Stoffen verwechseln.

„Die Gase befinden sich den anderen Stoffen gegenüber in Bezug auf ihre Wirkung in einem grossen Nachteil, weil bei ihnen sich in der Wirkungssphäre stets nur eine sehr geringe Masse befindet.

„Bei der gegenseitigen Einwirkung der Gase sind die Ergebnisse sehr verschieden nach der Stärke der Affinität. Ist diese gering, so beschränkt sich ihre Wirkung auf eine gegenseitige Lösung, durch welche die Raumerfüllung und die anderen Eigenschaften nicht beeinflusst werden. Ist sie aber gross, so erfährt die Raumerfüllung eine starke Verminderung und es bilden sich Stoffe mit neuen Eigenschaften. Doch darf man die Eigenschaften, welche die beständigen Gase von den Dämpfen unterscheiden, nicht ausser Acht lassen.

„Alle diese Wirkungen wechseln mit den Änderungen des Volums, wie sie durch Temperaturänderungen veranlasst sind, und welche bei den Gasen viel erheblicher sind, als bei Flüssigkeiten und festen Kör-

---

[1]) Berthollet betrachtet die Wärme (calorique) als einen Stoff.

pern. Man muss aus diesem Grunde sorgsam die Ausdehnungsgesetze der Gase untersuchen, und hierbei die permanenten Gase von denen unterscheiden, welche erst durch die Wirkung der Wärme oder anderer Gase diesen Zustand annehmen.

„Die Stoffe, welche im gewöhnlichen Zustande gasförmig sind, können durch Verbindung in den flüssigen oder festen Zustand übergehen und nehmen dabei neue Eigenschaften an. Man muss die chemische Wirkung, welche sie in diesem Zustande ausüben können und die Energie, welche sie erlangt haben, und welche sie ihren Verbindungen mitteilen können, unterscheiden, indem man die Verwandtschaft dieser als die Resultierende der Teilverwandtschaften ansieht; diese treten mit ihnen aus, wenn die Verbindung zu bestehen aufhört, und sie lassen andere Resultierende entstehen, wenn der Zustand derselben sich ändert.

„Alle Naturerscheinungen gehen in der Luft vor sich, welche häufig an ihnen beteiligt ist, sei es durch ihren Druck, durch ihre Temperatur oder durch Verbindung mit den Bestandteilen derselben. Eine genaue Kenntnis der Eigenschaften der Luft nach diesen drei Richtungen ist daher gleichfalls notwendig.

„Das Ergebnis der vielfachen Umstände, welche sich an einem chemischen Vorgang beteiligen, ist zuweilen eine Verbindung nach festen Verhältnissen; zuweilen sind dagegen die Verhältnisse der entstehenden Verbindungen nicht konstant, sondern wechseln nach den Umständen, unter denen sie sich bilden. Im ersten Falle bedarf es, um die Verhältnisse zu ändern, einer Ansammlung von Kräften, welche gleich sind denen, welche die Verbindung in ihrem Zustande zu erhalten streben. Ist das Hindernis überwunden, so fährt die chemische Kraft fort, ihre Wirkung nach Massgabe der Verwandtschaft und der Menge wirkender Stoffe auszuüben. Ich habe mich bemüht, die Umstände zu bestimmen, welche derart die Verhältnisse begrenzen, und welche den Fortgang der chemischen Wirkung zu unterbrechen scheinen.

„Schliesslich muss bei der chemischen Wirkung noch ein Umstand in Betracht gezogen werden, welcher manche Erscheinungen erklärt. Das ist die Zeit, welche für dieselbe nötig ist, und je nach den Stoffen und den Umständen innerhalb weiter Grenzen schwankt. Ich werde unter diesem Gesichtspunkt den Verlauf chemischer Vorgänge untersuchen.“

6. **Schicksale der Bertholletschen Theorie.** Es ist eine der merkwürdigsten Erscheinungen in der Entwicklungsgeschichte der Chemie, dass trotzdem die ausserordentliche Bedeutung der von Berthollet ausgesprochenen Ideen sofort anerkannt wurde, diese dennoch keinen

Boden fanden und keine Frucht trugen. Wir werden alsbald an der weiteren Geschichte der Affinitätsmessungen sehen, wie lange es dauerte, und wie schwer es hielt, bis die fundamentale Thatsache der Massenwirkung überhaupt dem allgemeinen Bewusstsein der Chemiker geläufig wurde.

Zwei Ursachen zeigen sich bei näherer Untersuchung wirksam. Erstens hatte sich Berthollet in allzu weiter Ausdehnung seiner Prinzipien zu Behauptungen über eine allgemeine Unbeständigkeit der Verbindungsverhältnisse zusammengesetzter Stoffe verleiten lassen, welche ihm von Proust Schritt vor Schritt widerlegt wurden (I, 6); durch den Nachweis dieses Irrtums wurde bei Vielen auch die Wertschätzung der richtigen Ideen Berthollets herabgesetzt.

Entscheidender aber scheint der Umstand zu sein, dass zu jener Zeit andere und näherliegende Aufgaben in der Chemie entstanden, deren Lösung in erster Linie vorgenommen wurde. Mit der Gesamtheit der Intelligenz, welche zu einer Zeit einer Wissenschaft in ihren Vertretern zu Gebote steht, verhält es sich, wie mit der Intelligenz eines einzelnen Menschen: sie ist von geringerem oder grösserem, jedenfalls aber beschränktem Umfang und zur Lösung grosser Probleme bedarf es einer Zusammenfassung derselben, welche eine zeitweilige Vernachlässigung anderer Aufgaben bedingt.

Nun wurde in demselben Jahre, in welchem die Statique chimique erschien, Daltons erste Atomgewichtstabelle veröffentlicht. Kurze Zeit darauf begann Berzelius seine wichtigen Arbeiten auf diesem Gebiet, und alsbald wandte sich die gesamte Forschung der Grundlegung der stöchiometrischen Fundamentalgesetze und dem Ausbau der Atomtheorie zu. Alle diese Arbeiten standen den eigentlichen Affinitätsproblemen so fern, und ihre Resultate waren dem erwähnten Irrtum Berthollets so entgegengesetzt, dass es nicht Wunder nehmen kann, wie der anfänglich so bedeutende Eindruck jener Ideen alsbald verschwand, ohne Spuren zu hinterlassen.

Nach der Erledigung des Notwendigsten, was die Atomgewichte und die mit ihnen in nächster Beziehung stehenden Angelegenheiten anlangt, war in der organischen Chemie ein neues Forschungsgebiet aufgethan, dessen Probleme sich in naturgemässer Weise an die eben erforschten anschlossen. Überall aber herrschte neben dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen eine scharfe Systematik; man gewöhnte sich derart an den Mangel allmählicher Übergänge, dass dieser Denkweise schliesslich die ältere Bergmannsche Verwandtschaftslehre mehr konform war, als die von Berthollet. Die Affinitätslehre

erfuhr so allmählich eine regressive Metamorphose. In der Einleitung zur fünften Auflage seines Handbuches (1852) erklärt L. Gmelin die Massenwirkung für nur scheinbar und führt eine Reihe von experimentellen Gründen gegen dieselbe an; er fasst seine Anschauung folgendermassen zusammen: „Es bleibt Berthollet das grosse Verdienst, die „Affinitätslehre scharfsinnig geprüft und von einer neuen Seite betrach- „tet, und auf den Einfluss der Kohäsion und Elastizität auf die Affini- „tätsäusserungen die Aufmerksamkeit gelenkt zu haben. Aber er legte „ein zu geringes Gewicht auf die Affinitätsgrösse und ein viel zu grosses „auf die Menge in welcher die Stoffe einwirken, und auf den Einfluss „der Kohäsion und Elastizität. Er nahm mit Unrecht an, ein sich in „fester Gestalt ausscheidender Stoff trete aus der chemischen Wirkungs- „sphäre, die Stoffe seien nach allen möglichen Verhältnissen mit einan- „der verbindbar und ein Stoff verteile sich zwischen zwei anderen im „Verhältnis ihrer chemischen Masse.“ Man wird nicht fehl gehen, wenn man die vorstehenden Worte als Ausdruck der Überzeugung der Mehrzahl der damaligen Chemiker betrachtet.

7. **Die Wiederbelebung der Theorie von Berthollet.** Die eingehendere Kenntnis chemischer Vorgänge, die namentlich zu analytischen Zwecken studiert wurden, hat allmählich wieder auf die Beachtung der von Berthollet aufgestellten Beziehungen zurückgeführt. Stets festgehalten wurden dieselben von Gay-Lussac,[1]) dessen wissenschaftliche Entwicklung noch unter dem Einfluss jener Ideen stattfand, und der durch persönlichen Verkehr mit ihrem Schöpfer unmittelbar in sie eingeführt worden war, doch vermochte die Autorität seines Namens nicht sie den Fachgenossen annehmbar zu machen.

Viel später sehen wir zuerst wieder einen Analytiker, H. Rose, sich den Ideen Berthollets nähern. Schon im Jahre 1842 hatte dieser gezeigt,[2]) dass das Wasser die Sulfide der Erdalkalimetalle, wie sie durch Reduktion der Sulfate mit Kohle erhalten werden, durch stufenweise wachsende Wassermengen in der Weise zerlegt werden, dass sich Schwefelwasserstoff und Hydroxyd bildet. Ersterer bleibt mit einem Teil unzerlegten Sulfids bei gewöhnlicher Temperatur zu Hydrosulfid verbunden; kocht man die Lösung, so entweichen mit dem Wasserdampf grosse Mengen Schwefelwasserstoff. Diese Wirkung, bei welcher die geringe Affinitätskraft des Wassers nach Massgabe seiner Menge verstärkt erscheint, leitete ihn auf die Erforschung ähnlicher Phänomene hin, und

---

[1]) Vgl. z. B. A. ch. ph. 30, 291. 1825.

[2]) Pogg. 55, 415.

nach zehn Jahren, 1852, erschien eine Reihe von Arbeiten, die die Thatsachen der Massenwirkung, und zwar speziell des Wassers zur Evidenz brachten.

Rose weist zunächst[1]) auf die grossartigen Wirkungen hin, welche zwei mit so schwachen Affinitäten ausgestattete Körper, wie das Wasser und die Kohlensäure, bei der Umbildung der Erdoberfläche ausüben. Stoffe, welche im Laboratorium nur durch die energischsten Agentien aufgeschlossen werden können, wie Feldspat und Granat, unterliegen ohne Weiteres der Verwitterung, d. h. der Zerlegung durch Kohlensäure und Wasser. Im Laboratorium lassen sich diese Erscheinungen nicht verfolgen, da nur bei Anwendung sehr grosser Mengen dieser Stoffe und in sehr langer Zeit diese Wirkungen eintreten; man wird indessen Hoffnung haben, ähnliche Erscheinungen an Verbindungen zu beobachten, die durch schwächere Verwandtschaften zusammengehalten werden.

So lässt sich z. B. eine Zerlegung des neutralen schwefelsauren Kalis durch Wasser nicht konstatiren, wohl aber eine solche des sauren Sulfats. Eine siedende, nicht gesättigte Auflösung von saurem schwefelsauren Kali $KHSO^4$ giebt beim Erkalten Krystalle, welche nach der Formel $3K^2SO^4 + H^2SO^4 + aq$ zusammengesetzt sind. Krystallisiert man diese Substanz um, so erhält man nichts als neutrales Sulfat. Hier ist die fortschreitende Abspaltung der Schwefelsäure aus dem sauren Sulfat infolge der Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und Wasser klar ersichtlich. Gleiche Thatsachen zeigten sich beim sauren Natriumsulfat. Rose macht bei dieser Gelegenheit auf eine ältere Beobachtung von Heumann und Wittstein aufmerksam, nach welcher saures Natriumsulfat, auf Fliesspapier in feuchter Luft liegend, sich allmählich in ein Pulver von neutralem Sulfat verwandelt. Das hygroskopische Salz zieht die Luftfeuchtigkeit an und zerfällt unter dem Einfluss des Wassers in neutrales Sulfat, welches zurückbleibt und in freie Schwefelsäure, welche sich in die Unterlage zieht. Hier ist die vollständige Umwandlung möglich, weil die abgeschiedene Schwefelsäure entfernt wird, und ihrerseits keine Massenwirkung ausüben kann, andernfalls fände die Zerlegung nicht vollständig statt, wie man auch aus den Lösungen der sauren Sulfate nicht direkt neutrales Salz durch Auskrystallisieren erhält, sondern intermediäre Verbindungen, die erst nach Entfernung der schwefelsäurehaltigen Mutterlauge beim Umkrystallisieren neutrales Sulfat geben.

An diese Versuche, welche sowohl die Massenwirkung des Wassers

---

[1]) Pogg. 82, 545. 1851.

wie die der Schwefelsäure zur Anschauung bringen, schliesst sich eine Reihe von Ermittelungen über den Einfluss, den die Gegenwart des Wassers bei der Bildung der Salze schwacher Basen hat. Die bekannten Fällungen der Antimon-, Wismut- und Quecksilbersalze durch Wasser erfahren hier ihre richtige Interpretation. Es tritt hier keine unmittelbare Spaltung in basische und saure Salze ein, sondern das Wasser wirkt selbst als schwache Basis, es entzieht entsprechend seiner Menge dem neutralen Salze Säure und scheidet basisches Salz ab; ist letzteres in Wasser oder verdünnter Säure unlöslich, wie z. B. das Wismutoxychlorid, so kann man durch genügende Vermehrung der Wassermenge alles Salz in den Niederschlag bringen, so dass die Lösung nichts als verdünnte Säure enthält.

Den dritten und grössten Teil dieser Arbeiten bilden endlich Untersuchungen über den Einfluss des Wassers auf die Bildung solcher Salze, deren Bestandteile durch schwache Affinitäten zusammengehalten werden, insbesondere der Carbonate und Borate der Schwermetalle. In die Einzelheiten dieser ausgedehnten Arbeiten einzugehen, ist hier nicht der Ort; das allgemeine Ergebnis ist, dass mit zunehmender Menge des Lösungswassers in zunehmendem Masse die Säure an der Verbindung mit der Basis gehindert, und durch Wasser (gegenwärtig würde man Hydroxyl sagen) verdrängt wird.

Auch in den nicht auf diesen bestimmten Gegenstand gerichteten zahlreichen anderen Arbeiten Roses finden sich häufig Bemerkungen und Beobachtungen, welche auf das Vorhandensein von Massenwirkungen hinweisen. Einzelne derselben werden alsbald erwähnt werden; auf alle einzugehen, würde zu weit führen. Es soll nur nochmals betont werden, dass für die Wiederbelebung der Bertholletschen Ideen H. Rose in erster Linie zu nennen ist.

8. **Versuche von R. Bunsen.** Um die Wirkung der chemischen Verwandtschaft in möglichst reiner Form zu studieren, wählte R. Bunsen[1]) Reaktionen zwischen Gasen. Er vermischte Wasserstoff mit Kohlenoxyd und einer solchen Menge Sauerstoff, dass dieser nicht genügte, um die verbrennbaren Gase vollständig zu oxydieren und analysierte nach erfolgter Verbrennung den Rückstand, um zu erfahren, wie sich Wasserstoff und Kohlenoxyd in den Sauerstoff geteilt haben.

Das Ergebnis seiner Versuche, die nicht sehr zahlreich waren, wich von dem, was das Bertholletsche Gesetz voraussehen liess, in sehr auffallender Weise ab. Die verbrennlichen Gase teilten sich in den Sauer-

[1]) L. A. 85, 137. 1853.

stoff nicht nach Massgabe ihrer Mengen, so dass das Verhältnis der Verbrennungsprodukte mit dem der beiden brennbaren Gase kontinuierlich zu- und abnahm, sondern so, dass die entstehenden Mengen Kohlensäure und Wasserdampf in einfachen rationalen Volum und also auch Atomverhältnissen standen. „Bildet sich auf diese Art neben einem Atom der Verbindung A + B ein Atom der Verbindung A + B′, so lässt sich die Masse des Körpers B gegen die von B′ bis zu einer gewissen Grenze vermehren, ohne dass jenes Atomverhältnis dadurch eine Änderung erleidet. Wird aber diese Grenze überschritten, so springt das Atomverhältnis plötzlich von 1 : 1 auf 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3 u. s. w. um. Die Masse des einen Körpers lässt sich nun wieder ohne Änderung dieses letzteren Atomverhältnisses vermehren, bis eine abermalige Grenze erreicht wird, wo dasselbe von neuem in ein anderes übergeht, u. s. f.

Für dies überraschende Ergebnis führt der Autor weiter an, dass auch die Zerlegung des Wasserdampfes durch glühende Kohle ein Gemenge giebt, in welchem Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure in einfachen rationalen Verhältnissen (4 : 2 : 1) stehen. Ebenso wurde bei der Verpuffung von Cyan mit ungenügendem Sauerstoff $N : CO : CO^2$ wie 3 : 2 : 4 gefunden.

Dieses Resultat wurde scheinbar durch Versuche von Debus[1]) bestätigt, welcher Gemenge von Kalk- und Barytwasser durch geringe Mengen von Kohlensäure partiell fällte, und das Verhältnis beider Basen im Niederschlag bestimmte. Ähnliche Versuche wurden unter Anwendung von Alkalicarbonaten statt der Kohlensäure ausgeführt. Der Autor schloss aus seinen Zahlen, dass auch hier ein ähnliches Gesetz wirksam sei, wie bei Bunsens Gasversuchen, doch lässt sich bei unbefangener Prüfung des Versuchsmaterials erkennen, dass er durch ein Vorurteil — er war zur Zeit Bunsens Assistent — verleitet worden ist. Thatsächlich findet die vorausgesetzte Rationalität der Verhältnisse nicht statt.

Auch in den Versuchen Bunsens ist in neuerer Zeit von Horstmann[2]) eine Fehlerquelle entdeckt worden, die in der Anwendung feuchter Gase liegt. Bei Vermeidung derselben konnte er keine sprungweise Änderung im Verhältnis der Verbrennungsprodukte wahrnehmen, und Bunsen selbst hat darauf[3]) dies Ergebnis bestätigt.

9. **Margueritte und Tissier.** Für die Richtigkeit der Berthollet-

---

[1]) L. A. 85, 103; 86, 156; 87, 238. 1853.

[2]) L. A. 190, 228. 1878.

[3]) Gasom. Meth. 2. Aufl.

schen Anschauungen sucht F. Margueritte[1]) auf folgende Weise Bestätigungen zu bringen. Wenn man ein Gemenge von Chlornatrium und Kaliumchlorat mit Wasser behandelt, so geht von letzterem viel mehr in Lösung, als der Löslichkeit des Salzes selbst entspricht; der Autor führt das darauf zurück, dass sich Chlorkalium und Natriumchlorat bildet, welche beide viel löslicher sind. Ebenso löst eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorat neue Mengen des Salzes, wenn Chlornatrium in derselben aufgelöst wurde. Ferner wird eine Lösung von Chlorammonium, welche schwach sauer reagiert, stark alkalisch, wenn man Baryum-, Strontium- und Calciumcarbonat hinzufügt, entsprechend der Bildung alkalisch reagierenden Ammoniumcarbonats; gleichzeitig lässt sich in der Lösung das Metall des angewandten Carbonats, offenbar als Chlorid gelöst, nachweisen.

Ein drittes Beispiel ist, dass gesättigte Lösungen von Chlorammonium durch Zusatz einer geringen Menge von festem Ammoniumnitrat gefällt werden. Das findet nicht mehr statt, wenn man Kaliumchlorat in der Chlorammoniumlösung aufgelöst hat, weil ein Teil desselben in Ammoniumchlorat übergegangen ist.

Gypslösung wird von Alkohol gefällt. Setzt man vorher Chlorammonium, Natriumnitrat oder ein ähnliches Neutralsalz zu, so findet die Fällung nicht mehr statt, weil ein Teil des Calciumsulfats in lösliches Chlorid oder Nitrat übergegangen ist.

Einzelne ähnliche Beobachtungen sind von A. Reynoso[2]) und Ch. Tissier[3]) mitgeteilt worden. Kupfersulfat wird von Traubenzucker nicht reduziert, Kupferacetat dagegen sehr leicht. Wenn man zu einer heissen Lösung von Kupfersulfat Traubenzucker setzt, und dann ein Acetat (von Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan) hinzufügt, so erfolgt alsbald Reduktion, zum Beweis dass Kupferacetat sich gebildet hat. Ganz ähnlich verhält sich Kupfernitrat und Kupferchlorid.

Tissier giebt an, dass Lösungen von Kupfersulfat ohne Wirkung auf Aluminium sind, während Kupferchlorid dies sofort angreift. Setzt man irgend ein Chlormetall zu Kupfersulfatlösung, so erfolgt alsbald ein Angriff. Ebenso verhält sich Alaunlösung. Auch diese Erscheinungen weisen auf eine Umsetzung hin.

10. **Zersetzung unlöslicher Salze durch lösliche.** Von Dulong ist zuerst im Jahre 1813[4]) eingehender eine bis auf Marggraf zurückreichende Thatsache studiert worden, nämlich dass man Baryumsulfat nicht

[1]) C. r. 38, 304. 1854.
[2]) C. r. 41, 278. 1855.
[3]) C. r. 41, 312. 1855.
[4]) Ann. de chimie, 82, 275. 1813.

nur auf trockenem Wege, durch Schmelzen, mit Kaliumcarbonat in Baryumcarbonat verwandeln kann, sondern auch durch Kochen mit einer wässerigen Lösung desselben, also auf nassem Wege. Dulong stellte fest, dass diese Fähigkeit der Pottaschelösung begrenzt ist; lange bevor sie ganz in Kaliumsulfat verwandelt ist, hört ihre Wirkung auf den Schwerspath auf. Das kohlensaure Natron verhielt sich ähnlich, war aber, in äquivalenter Menge angewandt, weniger wirksam. Umgekehrt verwandelt eine Lösung von Kalium- oder Natriumsulfat kohlensauren Baryt sehr schnell in schwefelsauren.

Rose nahm 1855 dieselbe Frage auf [1]) und erweiterte das Beobachtungsmaterial, indem er die Menge der löslichen Carbonate zu bestimmen versuchte, welche zur vollständigen Umwandlung des festen Sulfats in das Carbonat erforderlich ist. Doch sind seine quantitativen Ergebnisse unsicher, da er den Einfluss der Zeit übersehen hatte, und die Reaktion viel zu kurze Zeit dauern liess. Er schreibt diese Erscheinung zum Teil einer chemischen Verwandtschaft zwischen den löslichen Sulfaten und Carbonaten zu, und zeigt, dass das Alkalicarbonat vollständig wirkungslos ist, wenn man demselben von vornherein eine gewisse Menge Alkalisulfat zusetzt. Beim Schmelzen in der Glühhitze verhalten sich die Stoffe ganz ähnlich, doch genügen schon relativ geringe Mengen Alkalicarbonat, um die Zersetzung vollständig zu machen. [2])

Bei Strontium- und Calciumsulfat liessen sich derartige reciproke Reaktionen nicht wahrnehmen. Die Zerlegung der Sulfate durch lösliche Carbonate erfolgt viel leichter, als beim Baryumsulfat, während die entgegengesetzte Reaktion nicht stattfindet, ausser bei Anwendung einer siedenden Lösung von Ammoniumsulfat, wo Ammoniumcarbonat unter Aufbrausen entweicht, während Calciumsulfat zurückbleibt. Wie diese beiden Sulfate verhält sich auch Bleisulfat, während Baryumchromat sich dem Baryumsulfat ähnlich verhält, nur noch langsamer und schwieriger zersetzt wird; dem letzteren Salz schliesst sich auch das Calciumoxalat an.

Rose ist in Bezug auf die Erklärung dieser Vorgänge nicht ganz sicher, er nimmt, wie erwähnt, Verwandtschaften zwischen den verschiedenen Salzen an. Doch schreibt er ganz richtig die vollständige Zersetzung der Sulfate von Calcium, Strontium und Blei wesentlich der

[1]) Pogg. 94, 481. 1855 und ib. 95, 96; 284 und 426. 1855.

[2]) Rose erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass Baryumsulfat sich merklich in Salzsäure löst, und dass diese Lösung sowohl durch Chlorbaryum wie durch Schwefelsäure gefällt wird. Doch findet er die naheliegende Erklärung dieser gleichfalls auf Massenwirkung beruhenden Erscheinung nicht.

Löslichkeit derselben zu, und legt dar, dass die teilweise Zersetzung beim Baryumsulfat daher rührt, dass das entstandene lösliche Sulfat bald anfängt seinerseits auf das gleichfalls entstandene unlösliche Carbonat einzuwirken, wodurch wieder unlösliches Sulfat zurückgebildet wird.

Zwei Jahre später veröffentlichte Malaguti [1]) eine Arbeit über denselben Gegenstand, in welcher er mit grosser Klarheit das Wechselspiel der entgegengesetzten Reaktionen als Ursache der Erscheinungen darlegt. Wenn z. B. Schwerspath durch kohlensaures Kali zerlegt wird, so bildet sich zunächst nur Baryumcarbonat und Kaliumsulfat. Zwischen diesen aber erfolgt, sowie sie sich gebildet haben, die entgegengesetzte Reaktion, doch zunächst nur schwach und langsam, weil weniger von ihnen vorhanden ist. Allmählich geht die erste Reaktion mehr und mehr voran; sie verlangsamt sich gleichzeitig, weil die wirkenden Stoffe dabei sich vermindern, während aus demselben Grunde die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion zunimmt. Wenn beide entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten gleich geworden sind, bleibt der Zustand stationär. [2])

Die Einzelheiten der experimentellen Bestimmungen zeigen deutlich, mit welchen Schwierigkeiten derartige Untersuchungen verbunden sind, bei welchen feste Stoffe mitwirken. So ergänzen sich keineswegs die Zersetzungskoeffizienten (vgl. S. 577) zu 100, wie es sein müsste, wenn die Zersetzung vollständig ist und die entstandenen Stoffe vergleichbar sind. Dagegen findet Malaguti folgende Beziehung: Das Verhältnis der Zersetzungskoeffizienten zweier Salzpaare ist reciprok dem Verhältnis der Zersetzungskoeffizienten der Salze mit vertauschten Säuren und Basen. So wurde gefunden:

Salze	Koeff.	Verhältnis
$Ba H P O^4 + Na^2 CO^3$	25·4	0·534
$Ba H P O^4 + K^2 CO^3$	46·8	
$Ba CO^3 + Na^2 H P O^4$	50·9	$\frac{1}{0·556}$
$Ba CO^3 + K^2 H P O^4$	27·8	
$Ba CO^3 + Na^2 SO^4$	71·8	1·197
$Ba CO^3 + K^2 SO^4$	60·0	
$Ba SO^4 + Na^2 CO^3$	18·73	$\frac{1}{1·184}$
$Ba SO^4 + K^2 CO^3$	22·17	
$Ba CO^3 + Na^2 Cr O^4$	76·0	0·962
$Ba CO^3 + K^2 Cr O^4$	79·0	
$Ba Cr O^4 + Na^2 CO^3$	24·0	$\frac{1}{0·836}$
$Ba Cr O^4 + K^2 CO^3$	20·7	

[1]) A. ch. ph. (3) 51, 328. 1857.

[2]) l. c. 337.

Ähnliche Ergebnisse wurden an 26 derartigen Doppelpaaren erhalten, deren Zersetzungskoeffizienten ich, da sie gelegentlich Anwendung finden, hier zusammenstelle.

Salzpaar	Koeffizient	Salzpaar	Koeffizient
$Ba H P O^4 + K^2 CO^3$	46·8	$Ba CO^3 + K^2 H P O^4$	27·8
$Pb CO^3 + K^2 C^2 O^4$	15·0	$Pb C^2 O^4 + K^2 CO^3$	92·3
$Ba SO^4 + K^2 CO^3$	22·2	$Ba CO^3 + K^2 SO^4$	60·0
$Pb C^2 O^4 + K^2 CO^3$	93·3	$Pb CO^3 + K^2 C^2 O^4$	15·0
$3 Ag^2 CO^3 + 2 Na^3 PO^4$	92·7	$2 Ag^3 PO^4 + 3 Na^2 CO^3$	4·4
$3 Ca CO^3 + 2 Na^3 PO^4$	39·2	$2 Ca^3 P^2 O^8 + 3 Na^2 CO^3$	7·5
$Sr CO^3 + Na^2 H PO^4$	45·0	$Sr HPO^4 + Na^2 CO^3$	24·6
$Ca CO^3 + Na^2 H PO^4$	39·2	$CaH PO^4 + Na^2 CO^3$	25·4
$Pb C^2 O^4 + K^2 SO^4$	6·0	$Pb SO^4 + K^2 C^2 O^4$	83·2
$3 Pb CO^3 + 2 Na^3 PO^4$	64·7	$2 Pb^3 P^2 O^8 + 3 Na^2 CO^3$	7·4
$BaSO^4 + Na^2 CO^3$	18·7	$Ba CO^3 + Na^2 SO^4$	71·8
$Pb C^2 O^4 + K^2 CO^3$	93·3	$Pb CO^3 + K^2 C^2 O^4$	15·0
$Pb^3 P^2 O^8 + 3 K^2 C^2 O^4$	35·3	$3 Pb C^2 O^4 + 2 K^3 PO^4$	53·0
$Ba CO^3 + Na^3 CrO^4$	76·0	$Ba Cr O^4 + Na^2 CO^3$	24·0
$Ca CO^3 + K^2 HPO^4$	41·0	$Ca HPO^4 + K^2 CO^3$	33·2
$Ca C^2 O^4 + Na^2 CO^3$	85·1	$Ca C O^3 + Na^2 C^2 O^4$	18·0
$Ba CO^3 + K^2 Cr O^4$	79·0	$Ba Cr O^4 + K^2 CO^3$	20·7
$BaH P O^4 + Na^2 CO^3$	25·4	$Ba CO^3 + Na^2 H PO^4$	50·0
$Ca C^2 O^4 + K^2 CO^3$	79·4	$Ca CO^3 + K^2 C^2 O^4$	23·0

Wie man sieht, ist in den seltensten Fällen die Zersetzung derart normal, dass die Koeffizienten reciproker Salzpaare, die neben einander gestellt sind, als Summe 100 ergeben. Dem entsprechend hat die von Malaguti aufgestellte Beziehung nur insofern Bedeutung, als in ihr ein Teil dieser Unregelmässigkeiten eleminiert wird; auf eine weitere Erörterung derselben kann verzichtet werden. Dem Autor ist nicht klar geworden, dass das schliessliche Gleichgewicht gar nicht von der absoluten oder relativen Menge der ausgeschiedenen festen Stoffe, sondern nur von dem Verhältnis der in der Lösung befindlichen Salze abhängt, wie das zehn Jahre später von Guldberg und Waage gezeigt wurde, und so hat er trotz seiner vielfach richtigen Gesichtspunkte keine völlige Klarheit in das von ihm bearbeitete Problem bringen können.

11. **Gegenseitige Zersetzung löslicher Salze.** Berthollet hat seine Theorie wesentlich auf das Verhalten mehrerer Salze, welche gleichzeitig in Lösung sind, gegründet. Über den Zustand derselben in der Lösung selbst hatte er freilich nicht die Möglichkeit, Aufschluss zu gewinnen, wenn alles gelöst blieb, weil die gewöhnliche Analyse nur die Mengen der Bestandteile, nicht aber ihre Anordnung angeben kann, und er schöpfte seine Vorstellungen aus dem folgeweisen Auskrystallisieren

verschiedener Salze beim Verdunsten gemengter Lösungen. Dies Verfahren ist dem Einwande ausgesetzt, dass die krystallisierenden Salze keinen Aufschluss über die Anordnung in der Lösung selbst geben, weil sie möglicherweise erst im Augenblick des Festwerdens entstehen.

Die Schwierigkeiten, den Zustand in derartigen gemengten Salzlösungen festzustellen, sind in der That sehr gross. Nachstehend ist über einige ältere Versuche, experimentell in dies Gebiet einzudringen, Bericht erstattet.

Ein Verfahren, welches J. Malaguti [1]) erdachte, um diese Frage zu beantworten, ist zwar nicht ganz einwurfsfrei, doch ist es im Stande, wenigstens die Thatsache der teilweisen Umsetzungen zwischen Neutralsalzen klar zu stellen und eine wichtige Beziehung, welche dabei obwaltet, zu erweisen.

Es wurden zwei Salze mit verschiedenen Säuren und Basen genommen, die beide in Wasser löslich sind, von denen aber nur eines in Alkohol sich lösen kann, und bei deren doppelten Austausch wieder ein in Alkohol unlösliches Salz entsteht. Die Lösungen wurden gemengt und durch einen Überschuss von Alkohol niedergeschlagen; im Niederschlage lässt sich dann die stattgehabte Verteilung durch die Analyse feststellen. Man kann gegen dies Verfahren einwenden, dass es nicht die Anordnung der Stoffe in der wässerigen sondern in der alkoholischen Lösung erkennen lässt. Dies muss zugegeben werden, doch ist das, was bewiesen werden soll, nämlich das Stattfinden eines bloss teilweisen Austausches, von diesem Einwande unabhängig.

Malaguti nennt die auf 100 Teile des ursprünglichen Salzes bezogene Menge desselben, welche eine Umsetzung erfahren hat, den Zersetzungskoeffizienten für das fragliche Salzpaar. Da er die Stoffe immer in äquivalenten Mengen anwandte, so gilt derselbe Koeffizient auch für das zweite Salz des untersuchten Paares. Die nachstehende Tabelle giebt die Resultate des Autors.

Salze	C	C′	C + C′
$2 K \bar{A} + Pb N^2 O^6$	92·0	9·0	99·0
$2 K Cl + Zn SO^4$	84·0	17·6	101·6
$Ba \bar{A}^2 + Pb N^2 O^6$	77·0	22·0	99·0
$2 Na Cl + Zn SO^4$	72·0	29·0	101·0
$Ba \bar{A}^2 + 2 K N O^3$	72·0	27·0	99·0
$2 K \bar{A} + Sr N^2 O^6$	67·0	26·0	93·0
$Sr \bar{A}^2 + Pb N^2 O^6$	65·5	33·0	98·5
$2 K \bar{A} + Na^2 S O^4$	62·0	36·5	98·5

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 198. 1853.

Salze	C	C′	C + C′
$2KCl + MnSO^4$	58·0	42·5	100·5
$2KCl + MgSO^4$	56·0	43·0	99·0
$2NaCl + MgSO^4$	54·5	45·8	100·3

Mit $\bar{A}$ ist CH^3COO^-, der Rest der Essigsäure bezeichnet. Unter C steht der Zersetzungskoeffizient des bezeichneten Salzpaares, unter C′ der des reciproken Paares mit verwechselten Säuren und Basen. Der Autor hat nicht betont, dass die beiden sich nahezu zu 100 ergänzen; ich habe unter C + C′ die entsprechenden Summen hinzugefügt; bis auf das Paar $2K\bar{A} + SrN^2O^6$, wo möglicherweise die Zahl 26·0 durch einen Druckfehler entstellt ist, übertreffen die Abweichungen von 100 nicht die zu erwartenden Versuchsfehler.

Dies Ergebnis beweist jedenfalls, dass, wie auch das Verhältnis der Verteilung in der wässerigen Lösung war, diese jedenfalls unabhängig von der ursprünglichen Anordnung der Säuren und Basen ist.

Die Schlüsse, welche der Autor aus seinen Zahlen zieht, dass nämlich vorherrschend die starken Säuren sich mit den starken Basen vereinigen, mögen dahin gestellt bleiben, da teils die Unterlage derselben, die Schätzung der „Stärke“ unsicher ist, teils die Ergebnisse sich keineswegs durchweg in Übereinstimmung mit diesem Satze befinden.

12. **Untersuchungen von Gladstone.** Durch Arbeiten, welche im Jahre 1855 beginnen,[1]) hat J. H. Gladstone die bis dahin sehr begrenzten Hilfsmittel zur Erkennung des Zustandes homogener Lösungen erheblich erweitert. Zunächst benutzte er die Farbe gewisser Salze. Mischt man bekannte Mengen verschiedener Eisensalze und Sulfocyanide, so entsteht das blutrote Eisenrhodanid. „Doch wurde nie alles Eisen in dasselbe verwandelt, und es zeigte sich, dass die umgewandelte Menge abhing von der Natur der mit Eisenoxyd verbundenen Säure und der mit dem Schwefelcyan verbundenen Base, und dass es nicht darauf ankam, wie Basen und Säuren vor ihrer Mischung verbunden waren, wenn nur dieselben Mengen in Lösung gebracht wurden.“

Wenn man gleiche Mengen eines Eisenoxydsalzes und eines Rhodanids mischte, und dann bekannte Mengen eines der beiden Stoffe hinzusetzte, so wuchs immer der Gehalt an rotem Salz, und zwar im Gegensatze zu Bunsen und Debus kontinuierlich und nicht sprungweise.

Bei Anwendung äquivalenter Mengen von salpetersaurem Eisenoxyd und Rhodankalium entstanden nur 13·4 Prozent der möglichen Menge

[1]) Phil. Mag. (4) 9, 535. 1855, auch J. pr. Ch. 67, 1. 1859.

Eisenrhodanid, und selbst bei Anwendung von 375 Äq. Rhodankalium blieb immer noch eine merkliche Menge des Nitrats unzersetzt. Fremde Salze vermindern gleichfalls die Menge des Eisenrhodanids.

Ähnliche Resultate wurden mit dem gallussauren, mekonsauren, pyromekonsauren, komensauren und essigsauren Eisenoxyd, sowie mit der Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure erhalten. Alle entsprachen den Gesetzen von Berthollet.

Sogar eine Reihe von Verwandtschaftszahlen für die Affinität der Säuren zum Eisenoxyd, verglichen mit dem Kali, giebt Gladstone. Wenn Rhodanwasserstoff gleich 1 gesetzt wird, so ist Salpetersäure $= 4$, Salzsäure $= 5$, Schwefelsäure $= 7$, Gallussäure $= 10$, Pyromekon-, Mekon- und Essigsäure $= 30$, Bromwasserstoff-, Komen- und Citronensäure $= 100$ und Ferrocyanwasserstoff $= 170$. Die Tabelle ist offenbar ganz irrtümlich, und hat nur historisches Interesse.

Andere Verbindungen, welche Gladstone für denselben Zweck benutzte, waren das rote Goldbromid und das gleichgefärbte Platinjodid. Das blaue Kupfersulfat nahm mit verschiedenen Chloriden die grüne Farbe des Kupferchlorids an. Manganoxyd löst sich in Schwefel- und Phosphorsäure mit roter, in anderen Säuren mit brauner Farbe; Schwefelsäure oder Phosphorsäure ändern die Farbe des Chlorids und umgekehrt Salzsäure die des Sulfats. Ähnliches zeigt das grüne Chlorid und das purpurne Fluorid des Molybdäns.

Weiter wurde die Fluorescenz des sauren Chininsulfats benutzt, welche durch Chloride, Bromide oder Jodide verändert wurde; andererseits macht Schwefelsäure die Lösungen von salzsaurem Chinin fluorescierend. Gleiches wurde mit Chinidin und Aesculin beobachtet.

Gladstone fasst die Ergebnisse dieser Arbeit in folgende Regeln zusammen.

1. Wenn zwei oder mehre binäre Verbindungen vermischt werden, so dass alle entstehenden Produkte Freiheit haben, auf einander zu wirken, so tritt jedes elektropositive Element in Verbindung mit jedem elektronegativen und zwar in bestimmten, konstanten Verhältnissen.

2. Diese Verhältnisse sind unabhängig von der Art und Weise, in welcher ursprünglich die verschiedenen Elemente angeordnet sind. Sie sind ferner nicht nur die Resultante der verschiedenen Anziehungskräfte zwischen den verschiedenen Substanzen, sondern hängen auch von der Masse jeder der anwesenden Substanzen ab.

3. Eine Veränderung in der Masse einer der binären Verbindungen zieht eine Änderung im Betrag jeder anderen der binären Verbindungen nach sich, und zwar in regelmässig fortschreitendem Verhältnis. Plötz-

liche Übergänge treten nur ein, wenn eine Substanz mit einer anderen sich in mehr als einem Verhältnis zu verbinden vermag.

4. Das Gleichgewicht der Verwandtschaften ordnet sich meistens in sehr kurzer Zeit, aber in manchen Fällen erreichen die Elemente den Endzustand erst nach Stunden.

5. Ganz verschieden werden die Erscheinungen, wenn Fällung, Verflüchtigung, Krystallisation und ähnliche Wirkungen eintreten, weil dann durch die Entfernung der Substanzen das zuerst hergestellte Gleichgewicht wieder aufgehoben wird.

6. Es ist daher ein gründlicher Irrtum, wenn man die relative Stärke der Verwandtschaft durch Fällung bestimmen will, oder wenn man eine quantitative analytische Methode auf die Farbe einer Lösung begründen will, in welcher zugleich farblose Salze anwesend sind, oder wenn man eine so allgemeine Regel aufstellen wollte, wie: die stärkste Säure verbindet sich mit der stärksten Base.

Zu diesen Sätzen bringen spätere Arbeiten [1]) Belege, die ich nicht im Einzelnen wiedergeben kann. Doch soll erwähnt werden, dass die von Rose unerklärt gelassene Fällung der salzsauren Auflösung von Baryumsulfat (S. 574) durch Chlorbaryum und Schwefelsäure ihre richtige Deutung findet.

Ferner wird der zweite der oben gegebenen Sätze an vielen Versuchen erhärtet. [2]) So zeigten Lösungen aus äquivalenten Mengen Rhodankalium, Kaliumnitrat und Eisensulfat gleiche Färbung, wie die Kombination Rhodankalium, Kaliumsulfat und Eisennitrat u. s. w.

Von weiteren, für denselben Zweck benutzten Methoden soll noch die der Diffusion und der Zirkularpolarisation erwähnt werden. Ein Gemenge von gleichen Äquivalenten Chlornatrium und Baryumnitrat lässt seine Bestandteile in solchen Anteilen diffundieren, dass das Chlor weder dem Natrium, noch dem Baryum äquivalent ist; es müssen also notwendig alle vier möglichen Salze in der Lösung vorhanden sein. Graham hat früher Ähnliches gefunden.

Die Messung der Zirkularpolarisation gewährte endlich die Möglichkeit quantitativer Messungen. Nikotin ist linksdrehend, während das salzsaure Salz fast inaktiv ist. Eine Nikotinlösung, welche — 14° ablenkte, wurde mit der äquivalenten Menge Chlorammonium versetzt. Die Ablenkung fiel auf — 10°5, so dass ein Viertel des Nikotins die entsprechende Menge Ammoniak verdrängt hatte und in salzsaures Salz

---

[1]) J. pr. Ch. 69, 257. 1856, aus Journ. Chem. Soc. 9, 144. 1856.

[2]) J. pr. Ch. 88, 449. 1863, aus Journ. Chem. Soc. 15, 302. 1862.

übergegangen war. Auch Chlornatrium gab eine Reduktion, die aber viel schwächer war. Der Schluss, dass Natron stärker ist, als Ammoniak, ist richtig, der Zahlenwert dieses Verhältnisses aber ist sehr falsch. Gladstone weist hier auf die Möglichkeit hin, Zahlentabellen der relativen Affinität zu ermitteln.

Weinsäure gab sehr verwickelte Ergebnisse, die aufzuklären dem Verfasser nicht gelang.

13. **Untersuchungen von A. Chiczynski.** Ein Versuch, die Gesetze der chemischen Massenwirkung zu erkennen, welchen A. Chiczynski unter Loth. Meyers Leitung ausführte,[1]) misslang wegen ungeeigneter Wahl des Versuchsmaterials. Es wurden konstante Mengen Phosphorsäure mit wechselnden Mengen Chlorcalcium und Chlormagnesium gemischt und das Ganze mit Ammoniak im Überschuss gefällt. Es entstand ein Niederschlag, welcher sämtliche Phosphorsäure, verbunden mit wechselnden Mengen von Kalk, Magnesia und Ammoniak enthielt. Je mehr Kalk von vornherein zugegen war, um so mehr erschien davon auch im Niederschlag, und umgekehrt. Doch machte sich die Anomalie geltend, dass häufig mehr von den Basen im Niederschlag erschien, als der Bildung der normalen Phosphate entsprach, und dadurch sind die Ergebnisse unklar und einer genauen Berechnung unzugänglich geworden.

Die theoretischen Gesichtspunkte sind wesentlich die von Berthollet. Doch erkennt der Autor bereits, dass die Meinung, die Stärke der chemischen Verwandtschaft sei proportional der Sättigungskapazität, unhaltbar ist und modifiziert dieselbe derart, dass er die in Äquivalenten ausgedrückten Mengen mit einem Faktor multipliziert, den er den Verwandtschaftskoeffizienten nennt, um die chemische Masse in Berthollets Sinne zu erhalten. Diese Verwandtschaftskoeffizienten setzt Chiczynski mit der Menge als veränderlich an, und findet, dass sie für Magnesia wie für Kalk dieselbe Funktion der Menge sind.

Wenn der Autor, statt die ursprünglich vorhandenen Mengen Kalk und Magnesia mit denen im Niederschlag zu vergleichen, seine Rechnung auf die Mengen bezogen hätte, welche nach erfolgter Fällung in der Flüssigkeit geblieben sind, so hätte er sich der Erkenntnis der wahren Beziehungen viel mehr genähert. Denn ersichtlicher Weise findet das chemische Gleichgewicht zwischen den Stoffen nicht mit jenen ursprünglichen Mengen statt, sondern ist durch das Verhältnis der Stoffe nach erfolgter Fällung bestimmt.

---

[1]) L. A. Suppl. 4, 226. 1866.

14. **Untersuchungen von Berthelot und Péan de St. Gilles.** Durch das sehr eingehende Studium der Bildungsvorgänge der zusammengesetzten Ester aus Säuren und Alkoholen, welches Berthelot und Péan de St. Gilles 1862 bis 1863[1]) ausführten, wurde die Kenntnis der Vorgänge bei chemischen Verbindungen sehr erheblich gefördert. Dazu eignete sich die genannte Reaktion aus mehreren Gründen ganz besonders. Einmal erfolgte sie so langsam, dass man sie in allen ihren Phasen untersuchen konnte, sodann war diese Untersuchung äusserst leicht und schnell auszuführen, indem ein einfacher acidimetrischer Titrirversuch ausreichte, den Zustand des Systems zu bestimmen, und endlich stellte der untersuchte Vorgang den erst später als typisch erkannten Fall einer reciproken Reaktion dar, d. h. eines Vorganges, bei dem die Umsetzungsprodukte der vorhandenen Stoffe ihrerseits im stande sind, eine entgegengesetzte Reaktion hervorzurufen, bei welcher wieder die ursprünglichen Stoffe entstehen. Im vorliegenden Falle setzt sich Alkohol und Säure in Ester und Wasser um, und umgekehrt bildet sich aus einem Gemenge von Ester und Wasser bald Säure und Alkohol.

Die Verbindung geht langsam und progressiv vor sich. So hatten sich von einem Gemenge äquivalenter Anteile von Alkohol und Essigsäure bei 6 bis 9° nach einem Tag 0·9, nach 3 Tagen 2·7, nach 72 Tagen 26·0 Proz. zu Ester vereinigt,

Die Verbindung ist niemals vollständig. Bei gewöhnlicher Temperatur waren von einem gleichen Gemenge nach 276 Tagen 53·7 Proz. in Ester übergegangen. Bei 100° betrug die Menge nach 150 Stunden 65·0 Proz., bei 260° nach 100 Stunden 69·8 Proz.

Die Menge des gebildeten Esters strebt einem Grenzwert zu. Es gab ein Äquivalent Alkohol und ein Äquivalent Benzoesäure bei 200° nach 5 Stunden 49·0, nach 20 Stunden 66·3, nach 48 Stunden 66·5 Proz., welche Zahl auch bei längerem Erhitzen sich nicht änderte.

Wenn man umgekehrt einen Ester mit der äquivalenten Menge Wasser zusammenbringt, so lassen sich ganz ähnliche Sätze aussprechen: Die Zersetzung zu Alkohol und Säure geht progressiv vor sich, sie ist nie vollständig, sondern strebt einem bestimmten Grenzwert zu. Dieser Grenzwert ist, wenn entsprechende Mengen von Ester und Wasser angewandt wurden, identisch mit dem durch Wechselwirkung von Säure und Alkohol erhaltenen.

Auf die Geschwindigkeit der Esterbildung hat die Temperatur einen

[1]) A. ch. ph. (3) 65, 385. 1862; ib. 66, 5. 1862; ib. 68, 225. 1863.

sehr grossen Einfluss. Während zwischen 6° und 9° zur Umwandlung von 30 Proz. des Gemisches 95 Tage erforderlich waren, ist bei 100° dieser Zustand schon nach weniger als 5 Stunden erreicht. Bei noch höheren Temperaturen geht der Vorgang noch weit schneller vor sich; vergleichbare Zahlen haben die Autoren nicht beigebracht.

Ähnliches gilt für die Zersetzung der Ester mit Wasser, nur dass diese viel langsamer verläuft. Die Verhältnisse werden hier gleichzeitig verwickelter, weil die meisten Ester mit Wasser sich nicht zu homogenen Gemengen vereinigen.

Der Druck hat keinen merklichen Einfluss auf den Vorgang; zwei gleiche und gleichzeitig beschickte Röhren wurden gleichzeitig erwärmt, während in einer von ihnen ein Druck von 60 bis 80 Atmosphären unterhalten wurde. Die in Ester umgewandelten Mengen erwiesen sich als innerhalb der Versuchsfehler gleich.

Dagegen ist das Volum, welches dem Gemenge zu Gebote steht, von grossem Einfluss, insbesondere bei höheren Temperaturen, wo es Dampfform annimmt. Es wurden zwei Proben des Alkohol-Essigsäuregemisches 10 Stunden auf 200° erhitzt, wobei die eine in einer zugeschmolzenen Röhre sich befand, so dass jedes Gramm den Raum von 2·6 Ccm zur Verfügung hatte. Die andere Probe kam in einen luftleeren Kolben, wo für jedes Gramm 1351 Ccm vorhanden waren. Die erste Probe hatte den Grenzzustand mit 65·2 Proz. Ester erreicht, in der zweiten waren nur 10 Proz. Ester entstanden. Gleiches gilt für die Zersetzung von Estern und Wasser. Der Grenzzustand wird in gasförmigen Systemen verschoben, indem sich mehr Ester bilden kann, als in flüssigen. Die auffallende Verlangsamung rührt unzweifelhaft von dem grösseren Raum her, in welchem sich die zur Reaktion geeigneten Molekeln viel seltener begegnen, als in dem kleineren.

Der gleiche Erfolg wird hervorgebracht, wenn das Gemenge mit einem indifferenten Lösungsmittel verdünnt wird. Die Autoren benutzten Benzol, und fanden eine erhebliche Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Ebenso verhält sich Äther, nur dass er in noch höherem Masse verlangsamend wirkt.

Die Untersuchungen über den Einfluss der Natur der Säure und des Alkohols ergaben folgendes. Werden mit demselben Alkohol verschiedene Säuren derselben homologen Reihe zusammengebracht, so nimmt die Geschwindigkeit der Esterbildung mit steigendem Molekulargewicht der Säure ab. Versuche mit anderen Säuren ergaben, dass Weinsäure schneller als Citronensäure, und diese schneller als Essigsäure wirkte. Bei den verschiedenen Alkoholen lässt sich ein Einfluss

des Molekulargewichts in der homologen Reihe nicht erkennen, dagegen verhalten sich Alkohole, die verschiedenen Reihen angehören, verschieden.

Auf die sehr mannigfaltigen Beziehungen bei der Wechselwirkung von Säuren und Alkoholen in verschiedenen Verhältnissen kann ich hier nur hinweisen, da später sich wiederholt ein Anlass geben wird, auf sie zurückzukommen.

Berthelot schliesst an diesen Teil der Experimentaluntersuchung eine theoretische Studie über die Geschwindigkeit der Esterbildung.[1]) Dieselbe ist bemerkenswert als einer der ältesten Versuche, in dies Gebiet mit mathematischen Hilfsmitteln einzudringen, doch war das Problem verwickelter, als der Autor es ansetzt, und daher genügen die Ergebnisse nicht. Indessen soll auf die prinzipiell richtige Formulierung der grundlegenden Annahmen besonders hingewiesen werden, dass nämlich die in jedem Augenblicke gebildete Estermenge proportional dem Produkt der wirkenden Stoffe und umgekehrt proportional dem eingenommenen Raume ist. Nur in der Anwendung zeigen sich Fehler, insofern als der Autor die Esterbildung wie eine einseitig verlaufende Reaktion auffasst und berechnet, während doch aus seinen eigenen Versuchen hervorgeht, dass, sowie die vier Stoffe Alkohol, Säure, Ester und Wasser gleichzeitig vorhanden sind, auch gleichzeitig die entgegengesetzten Reaktionen, Bildung von Ester und Wasser, und Rückbildung von Alkohol und Säure erfolgen.

Die dritte Abhandlung[2]) hat den oben erwähnten Grenzwert der Verbindung zwischen Säure und Alkohol zum Gegenstande. Es wurden folgende Thatsachen festgestellt.

Die Grenze eines gegebenen Gemenges ist von der Temperatur nahezu unabhängig. Von einem Gemenge gleicher Äquivalente Bernsteinsäure und Alkohol waren z. B. verbunden:

nach	90	Stunden	bei	100°	65·2	Proz.
„	5	„	„	180°	65·2	„
„	26	„	„	200°	65·7	„
„	28	„	„	210°	66·0	„

Die Grenze ist aber abhängig davon, ob das Gemenge homogen bleibt. Scheidet sich Wasser aus, so wird mehr Ester gebildet, und sorgt man, dass es ganz entfernt wird, so wird die Verbindung des Alkohols und der Säure vollständig.

---

[1]) A. ch. ph. (3) 66, 110. 1862.

[2]) A. ch. ph. (3) 68, 225. 1863.

Ferner nimmt der Grenzwert zu, wenn ein grösserer oder geringerer Teil der Mischung gasförmig wird, dagegen bleibt er fast unverändert, wenn die Volumvergrösserung durch ein indifferentes Mittel, z. B. Aceton, erfolgt.

Der Einfluss der chemischen Beschaffenheit der Säure und des Alkohols auf den Grenzwert ist gleichfalls sehr gering, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

			Grenze
Äthylalkohol	mit	Essigsäure	66·9
„	„	Buttersäure	69·8
„	„	Valeriansäure	67·6
„	„	Stearinsäure	72·0 (ungefähr)
„	„	Benzoesäure	67·0
Methylalkohol	„	Essigsäure	67·5
„	„	Valeriansäure	65·9
„	„	Benzoesäure	64·5
Amylalkohol	„	Essigsäure	68·9
„	„	Buttersäure	70·7
„	„	Valeriansäure	70·5
„	„	Benzoesäure	70·0
Äthal	„	Essigsäure	71·0
„	„	Valeriansäure	72·0
Menthol	„	Essigsäure	60·0
Kamphol	„	„	71·4
Benzylalkohol	„	„	63·3
Cholesterin	„	„	61·3
Äthylenglycol	„	„	68·8
Glycerin	„	„	69·3
„	„	Valeriansäure	71·4
Erythrit	„	Essigsäure	69·5
Alkohol	„	Bernsteinsäure	65·5
„	„	Brenzweinsäure	67·2
„	„	Korksäure	65·7
„	„	Sabacylsäure	66·4
„	„	Weinsäure	66·6
Methylalkohol	„	Bernsteinsäure	66·1
Amylalkohol	„	„	65·2
Alkohol	„	Citronensäure	66·6

Wenn auf eine bestimmte Menge einer Säure steigende Mengen Alkohol genommen werden, so steigt der Grenzwert an, um schliesslich bis auf 100 zu gelangen. Die nachstehende Tabelle gewährt eine Übersicht dieser Verhältnisse; n ist die Zahl der Äquivalente Alkohol auf ein Äquivalent Essigsäure.

n	Grenze	n	Grenze	n	Grenze
0·2	19·3	1·5	77·9	12·0	93·2
0·45	39·0	2·0	82·8	19·0	95·0
0·50	42·0	2·8	85·6	50·0	100·0
0·67	54·6	4·0	88·2		
1·00	66·5	5·4	90·2		

Für andere Säuren und Alkohole ist das Verhältnis fast das gleiche. Die Zahlen zeigen auf das deutlichste die Zunahme der Wirkung mit der Masse; ihre theoretische Berechnung wird später gezeigt und durchgeführt werden.

Setzt man von vornherein etwas fertigen Ester dazu, so wird die Umsetzung vermindert und die Grenze herabgedrückt, indem das Gleichgewicht schon früher eintritt. Das gleiche gilt für einen Zusatz von Wasser. Die Autoren bestimmen die Grenzwerte für eine grosse Zahl von Verhältnissen verschiedener Säuren. Soweit diese Ergebnisse für die Verwandtschaftslehre Interesse haben, werden sie spätere Erwähnung finden.

In neuerer Zeit hat N. Menschutkin[1]) diese Arbeiten fortgesetzt. Es ergaben sich dabei bestimmte Beziehungen zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten und der Konstitution der Säuren und Alkohole, und zwar in dem Sinne, dass die primären, sekundären und tertiären Verbindungen zunehmend geringere Geschwindigkeit der Esterbildung aufwiesen.

15. **Die Dissociationserscheinungen.** Dass die Wärme viele Stoffe zersetzt, ist eine den Chemikern von alters her geläufige Erscheinung. Dass bei hinreichend hohen Temperaturen vermutlich alle Verbindungen in ihre Elemente zerfallen, ist eine Meinung, die gleichfalls immer Vertreter gefunden hat. Wurde doch selbst der Vorschlag gemacht,[2]) aus der Temperatur, bei welcher die Zersetzung stattfindet, auf die Stärke der chemischen Verwandtschaft, welche die Elemente der Verbindung zusammenhält, einen Rückschluss zu ziehen.

Mit dem Studium der Gesetze, welchen der Zerfall chemischer Verbindungen in der Wärme unterworfen sind, befassten sich indessen erst H. de Sainte-Claire Deville und seine Schüler. Der erste beschränkte sich wesentlich darauf die Thatsache des Zerfallens bei verschiedenen Stoffen nachzuweisen, bei denen man bisher kein solches vermutet hatte, und die fundamentale Erscheinung festzustellen, dass

[1]) L. A. 195, 334. 1879 u. ff.

[2]) Gmelin, Handb. 1, 129. 1852.

innerhalb weiter Temperaturgrenzen das Zerfallen nur teilweise eintritt, und erst vollständig wird, wenn man eines der Zersetzungsprodukte in dem Masse, wie es sich gebildet, entfernt.

Um den teilweisen Zerfall des Wasserdampfes bei starker Rotglut nachzuweisen,[1]) brachte er in ein auf diese Temperatur erhitztes Porzellanrohr ein Schiffchen mit Bleiglätte, welche im geschmolzenen Zustande im stande ist, Sauerstoff aufzunehmen, der beim Erstarren unter Spratzen entweicht. Wenn ein schneller Strom von Wasserdampf über das Bleioxyd streicht, so nimmt dasselbe gleichfalls Sauerstoff auf, und in den kälteren Teilen des Rohrs finden sich Anflüge von metallischem Blei, welches durch den freigewordenen Wasserstoff aus dem Oxyd reduziert ist. Ähnlich verhält sich, wie Regnault schon früher gezeigt hatte, metallisches Silber.

In einer späteren Mitteilung[2]) zeigte er, dass man auch durch Diffusion den Wasserstoff aus glühendem Wasserdampf isolieren könne. Indessen ist die Zersetzung immer nur geringfügig, so dass sie keinen wesentlichen Einfluss auf die Dampfdichte, welche von Deville und Troost bei Rotglut bestimmt worden war, ausübt.

Deville nimmt daher an, dass nur ein bestimmter, von der Temperatur abhängiger Teil des Wassers zersetzt wird und stellt in Analogie mit der Dampfspannung den Begriff einer Dissociationsspannung auf, indem er auf die allgemeine Ähnlichkeit beider Erscheinungen hinweist. Dieselbe hat sich später als viel weiter gehend bewährt, als Deville seiner Zeit absehen konnte.

Spätere Mitteilungen[3]) bringen weitere Versuche über die Zerlegung beständiger Verbindungen durch die Wärme. Die Wiedervereinigung derselben wurde dadurch teilweise verhindert, dass durch die Axe des weissglühenden Porzellanrohres, durch welches die Gase geleitet wurden, ein dünnes Silberrohr geführt wurde, durch welches ein beständiger Strom von kaltem Wasser floss. Dadurch wurden die an dies Rohr gelangenden Gasteilchen so plötzlich abgekühlt, dass ein Teil unverbunden blieb. So konnte der Zerfall der Kohlensäure, des Kohlenoxyds, der schwefligen und Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden.

Deville hat die Gesamtheit seiner Versuche, sowie die Schlussfolgerungen, welche er aus ihnen ziehen zu müssen glaubte, in einem eigenen Werke[4]) niedergelegt. Er polemisiert in demselben auf Grund

---

[1]) C. r. 45, 857. 1857. [2]) C. r. 56, 195. 1863.
[3]) C. r. 56, 729; ib. 59, 873; ib. 60, 317.
[4]) Leçons sur la dissociation. Paris, Hachette. 1866.

seiner Beobachtungen sehr heftig gegen den Begriff der Massenwirkung; später wird indessen gezeigt werden, dass gerade die Dissociationserscheinungen sich der allgemeinen Theorie der Massenwirkungen als besonderer Fall auf das beste unterordnen und eines der schlagendsten Beispiele für dieselbe gewähren.

16. **Das Gesetz der Dissociationsspannung.** Devilles Schüler Debray, welcher zuerst das Zerfallen eines festen Stoffes in einen festen und einen gasförmigen untersuchte, fand dass die vom Erstgenannten wiederholt betonte Analogie mit der Dampfspannung so weit geht, dass dasselbe Gesetz bei beiden Erscheinungen die Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Stoffmenge beherrscht. Bei einer bestimmten Temperatur ist der Druck des durch Dissociation abgetrennten gasfömigen Bestandteils konstant und unabhängig von der zersetzten Menge, also auch unabhängig von dem Raume, welcher dem Zersetzungsprodukt dargeboten wird, wenn nur soviel des ursprünglichen Stoffes vorhanden ist, dass der gegebene Raum bis zu dem fraglichen Druck gefüllt werden kann.

Dieses Gesetz, dessen Übereinstimmung mit dem der Verdampfung einer Flüssigkeit vollkommen ist, gilt ausschliesslich für den gegebenen Fall, und nicht für die Dissociation eines Gases oder Dampfes in gasförmige Bestandteile. Es ist von Debray zuerst am kohlensauren Kalk[1]) dargelegt worden. Spätere Versuche[2]) haben freilich erwiesen, dass dieser Vorgang keineswegs so einfach ist, wie ihn Debray darstellt. Doch hat dieser später in den krystallwasserhaltigen Salzen[3]) ein völlig zutreffendes Beispiel gefunden, und andere sind von anderen Forschern beigebracht worden, so dass das Gesetz der von der Menge und dem Raum unabhängigen Dissociationsspannung ausser Zweifel gestellt worden ist.

Genaueres über den Nachweis desselben wird in dem Kapitel über die Theorie der Dissociationserscheinungen mitgeteilt werden.

17. **Kinetische Hypothesen von Williamson und Clausius.** Während so auf einer Seite die Kenntnis der auf die Verwandtschaftsgesetze bezüglichen Thatsachen langsame Fortschritte machte, bereitete sie ebenso anderseits eine Hypothese vor, welche später vielfach dazu beitrug, durch anschauliche Darstellung der Thatsachen ihr Verständnis zu erleichtern.

---

[1]) C. r. 64, 603. 1867.

[2]) Weinhold, Pogg. 149, 221. 1879 und Raoult, C. r. 92, 189. 1881.

[3]) C. r. 79, 890. 1874.

Die älteren Anschauungen über das Wesen der Verwandtschaft und den Vorgang der chemischen Verbindung fussen alle auf der Annahme, dass die fraglichen Kräfte sich in ein statisches Gleichgewicht setzen. Bergmann liess die Verwandtschaften wie zwei Kräfte nach entgegengesetzter Richtung an einem Punkt angreifen; die grössere bringt die Bewegung in ihrem Sinne zuwege und überwindet so die geringere vollständig. Berthollet bevorzugt das Bild mehrerer, in verschiedener Richtung wirkender Kräfte; zu der entstehenden Resultanten trägt jede von ihnen nach Massgabe ihrer Grösse und Richtung bei; keine wirkt ausschliesslich, und keine ist ganz unwirksam.

Eine ganz abweichende Vorstellung findet sich zuerst in zwei Abhandlungen von A. Williamson[1]) über die Theorie der Ätherbildung auseinandergesetzt. Schon frühere Forscher hatten eingesehen, dass die Wirkung der Schwefelsäure bei der Bildung des Äthyläthers darin besteht, dass diese zuerst mit dem Alkohol sich zu Äthylschwefelsäure verbindet, und dass diese dann mit neuem Alkohol sich in Äther, Wasser und Schwefelsäure umsetzt, worauf dieselben Reaktionen von neuem beginnen. Williamson verallgemeinerte die Idee des wechselseitigen Umtausches. Geht derselbe bei ungleichartigen Atomen oder Atomgruppen vor sich, so muss er um so leichter bei gleichartigen stattfinden. „Wir werden auf diese Weise zu der Annahme geführt, dass in einem Aggregat von Molekeln jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Verbindungen vor sich geht. Angenommen z. B. ein Gefäss mit Chlorwasserstoff würde durch eine grosse Anzahl von Molekeln von der Zusammensetzung Cl H ausgefüllt, so würde uns die Betrachtung, zu der wir gelangt sind, zu der Annahme führen, dass jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor bleibt, mit dem es zuerst verbunden war, sondern dass ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet. Natürlich ist dieser Wechsel für uns direkt nicht wahrnehmbar, weil ein Atom Chlorwasserstoff wie das andere ist; aber angenommen, wir mischten Salzsäure mit schwefelsaurem Kupferoxyd (unter dessen Atomen ein ähnlicher Platzwechsel stattfindet), so werden die basischen Elemente, Wasserstoff und Kupfer, ihren Platzwechsel nicht auf denjenigen Kreis von Atomen beschränken, mit denen sie zuerst verbunden waren. Der Wasserstoff wird sich nicht bloss von einem Atom Chlor zum anderen bewegen, sondern auch abwechselnd ein Atom Kupfer vertreten, indem sich Schwefelsäure und Kupferchlorid

[1]) L. A. 77, 37, 1851.

bildet. Auf diese Weise sind zu jeder Zeit, wenn wir eine Mischung untersuchen, die Basen unter den verschiedenen Säuren geteilt, und in gewissen Fällen, wo die Verschiedenheit der Eigenschaften der entsprechenden Molekeln sehr gross ist, findet man, dass die stärkeren Säuren und stärkeren Basen fast gänzlich zusammen verbunden bleiben, und die schwächeren Säuren sich mit den schwächeren Basen vereinigen. Dies ist wohl bekannt für eine Mischung von Schwefelsäure und saurem Boraxsalz, und bildet eine wichtige Bestätigung unserer Fundamental-Annahme, dass, je grösser die Verschiedenheit in den Eigenschaften, um so schwieriger der abwechselnde Austausch der Molekeln sei." [1])

Williamson zeigt weiter, wie die Reaktionen beinahe oder ganz ausschliessliche werden, wenn eines der Produkte sich durch Ausscheidung in fester Form dem fortwährenden Austausch entzieht, wie z. B. bei der Einwirkung von Salzsäure auf Silbersulfat. Er betont die enge Beziehung seiner Ideen mit denen von Berthollet, und tritt für diesen seinen Zeitgenossen gegenüber ein. Die Abhandlung schiesst mit den Worten:

„Die Chemiker haben in den letzten Jahren mit der Anwendung der atomistischen Theorie eine unsichere und, wie ich glaube, unbegründete Hypothese verknüpft, nämlich die, dass die Atome im Zustand der Ruhe seien. Ich verwerfe diese Hypothese und gründe meine Ansichten auf die breitere Basis der Bewegung der Atome."

Unabhängig von Williamson hat einige Jahre später R. Clausius [2]) ähnliche Vorstellungen entwickelt, um die Erscheinungen der Elektrolyse zu erklären. Er hatte auf Grundlage der schon früher [3]) ausgesprochenen Hypothese über den molekularen Zustand der Gase und Flüssigkeiten die Molekeln beider in lebhafter Bewegung befindlich angenommen (I, 251), und fügte nun die weitere Annahme hinzu, dass bei diesen Bewegungen mehr oder weniger häufig Zustände eintreten, bei welchen die Molekeln teilweise getrennt werden, und ihre Bestandteile austauschen können. Dieser Austausch braucht nicht, wie Williamson andeutet, beständig alle Molekeln zu treffen, sondern Clausius erörtert, wie die Annahme. dass nur dann und wann eine Molekel gespalten werde, während die anderen unverändert sich bewegen, ausreicht, um die fraglichen Erscheinungen zu erklären. Auch entspricht die neuere Annahme der Beobachtung, dass mit steigender Temperatur der Austausch lebhafter

---

[1]) L. A. 77, S. 46.
[2]) Pogg. 101, 338. 1857.
[3]) Pogg. 100, 353. 1857.

wird, indem die grössere lebendige Kraft der Molekularbewegung eine häufigere Spaltung der Molekeln ermöglicht. Durch die Abhandlung wurde ausser der Williamsonschen Idee des Austausches die neue Idee der Verschiedenheit der Zustände unter den Molekeln bei gleichbleibender Temperatur eingeführt.

18. **Pfaundlers Beiträge zur chemischen Statik.** Die von Clausius entwickelte Hypothese über die Aggregatzustände ist von ihrem Autor nur zur Erklärung der Elektrolyse benutzt worden. Dass eine ganze Reihe chemischer Erscheinungen sich aus denselben Gesichtspunkten anschaulich verstehen lassen, hat L. Pfaundler gezeigt.[1]

Zunächst zeigt derselbe, dass die Annahme, die zusammengesetzten Molekeln zerfallen bei irgend einer Temperatur vermöge ihrer immer stärkeren Bewegungen in ihre Bestandteile, zur Erklärung der Dissociationserscheinungen nicht ausreicht. Dann müsste nämlich der Zerfall an eine bestimmte Temperatur gebunden sein; unterhalb derselben wären alle Molekeln unzersetzt, oberhalb derselben alle zersetzt. Dagegen verläuft die Dissociation so, dass die Zersetzung bei niederen Temperaturen unmerklich ist, mit steigender Temperatur allmählich zunimmt, um schliesslich nach Durchlaufung eines grösseren oder geringeren Temperaturintervalls ihr Maximum, dem vollständigen Zerfall entsprechend zu erreichen. Dagegen gewährt die Annahme, dass nicht alle Molekeln in gleichen Zuständen sich befinden (I, 189), sondern einzeln mehr oder weniger vom Mittelzustande abweichen, eine genügende Erklärung. Die Dissociation trifft bei den niederen Temperaturen, wo sie eben beginnt, nur einige wenige Molekeln, welche sich am lebhaftesten bewegen. Steigt die Temperatur, so geraten mehr und mehr Molekeln in einen Bewegungszustand, in welchem sie zerfallen können, und so vollendet sich schliesslich bei fortlaufendem Erhitzen die Dissociation. Bleibt dagegen die Temperatur an irgend einer Stelle konstant, so stellt sich bald ein Gleichgewicht her, indem zwar fortwährend Molekeln zerfallen, gleichzeitig aber aus den Bruchstücken derselben wieder die zusammengesetzten Molekeln sich neu bilden können; bei einen bestimmten Verhältnis unveränderter und zerfallener Molekeln werden in derselben Zeit eben so viele zersetzt, wie neugebildet, und der Zustand ist stationär.

Diese Betrachtung ist ebenso auf die Dissociation gasförmiger, wie auf die fester Stoffe anwendbar. Zerfällt z. B. kohlensaurer Kalk in der Hitze in einem geschlossenen Raum, so wird solange Kohlendioxyd sich entwickeln, bis die Menge der in der Zeiteinheit frei werdenden

---

[1]) Pogg. 131, 55. 1867 und Jubelband 182. 1874.

Molekeln CO^2 gleich der gewordén ist, welche in derselben Zeit beim Auftreffen auf den entstandenen Kalk gebunden werden. Dieser Zustand hängt nicht von der absoluten Menge der entbundenen Kohlensäure, sondern von der Häufigkeit des Auftreffens derselben auf den Kalk ab; er wird daher durch die in der Raumeinheit vorhandene Kohlensäuremenge, d. h. durch die Dichte und daher auch durch den Druck derselben bestimmt.

Ganz ähnlich fallen die Erklärungen für die Zustände des chemischen Gleichgewichts und die Massenwirkungen aus. Auch sie gründen sich auf die Annahme, dass die Molekeln eines gleichtemperierten Stoffes sich nicht alle in gleichem Zustande befinden, und gestatten daher einzusehen, wie bei gleicher Temperatur entgegengesetzte Reaktionen, wie die Zerlegung des Wasserdampfes durch Eisen und die Reduktion der Eisenoxyde durch Wasserstoff stattfinden können. Auch hier tritt ein stationärer Zustand ein, der aber kein statisches, sondern ein dynamisches Gleichgewicht ist, kein Gleichgewicht der Kräfte, sondern eines der entgegengesetzten Vorgänge.

Da dies Gleichgewicht abhängig ist von der Anzahl der Molekeln, welche die direkte und welche die entgegengesetzte Reaktion hervorrufen, so leuchtet ohne weiteres ein, dass es von der relativen Menge der verschiedenen Stoffe abhängen muss, da eine Verbindung um so leichter und massenhafter entsteht, je reichlicher das Material zu ihrer Bildung vorhanden ist. Das ist die anschauliche Erklärung der chemischen Massenwirkung.

Im Allgemeinen kann man alle Reaktionen als reciprok ansehen. Nur wenn auf irgend eine Weise einer oder der andere der gebildeten Stoffe sich aus der Wirkungssphäre der anderen entfernt, so kann die entgegengesetzte Reaktion nicht stattfinden, und der Vorgang verläuft ausschliesslich in einem Sinne. Dies tritt ein, wenn einer der Stoffe sich z. B. aus einer Lösung als fester Körper niederschlägt, oder wenn er als Gas entweicht. Das ist die Erklärung des von Berthollet formulierten Einflusses von Kohäsion und Spannung.

Die schon oft hervorgehobene Klarheit und Anschaulichkeit der molekularen Betrachtungsweise bewährt sich auch hier, indem sie die von Berthollet in ziemlich abstrakter Weise deduzierten Wirkungsformen der chemischen Affinität in unmittelbarster Weise abzuleiten und ihre Wahrscheinlichkeit, ja Notwendigkeit darzulegen gestattet.

In der zweiten der oben zitierten Abhandlungen hat Pfaundler diese Betrachtungen dahin erweitert, dass er allgemein, wie schon von Horstmann geschehen war, den zweiten Hauptsatz der mechanischen

Wärmetheorie als bestimmend für die möglichen und wirklichen Zustände aufstellte. Anwendungen hat er indessen davon nicht gemacht. Auf den dort durchgeführten geistreichen Vergleich mit dem „Kampf ums Dasein“ unter den Molekeln sei hier verwiesen.

Drittes Kapitel.
Neuere Geschichte der Affinitätsbestimmungen.

1. **Guldberg und Waage.** Aus der Darstellung des Entwicklungsganges, welchen die Verwandtschaftslehre bis 1867 genommen hat, geht hervor, wie zunächst das Interesse an dem thatsächlichen Nachweis der Massenwirkung in einzelnen Fällen haftet. Mit der eingehenderen Kenntnis chemischer Vorgänge macht sich die Überzeugung geltend, dass die von der Menge abhängigen teilweisen und reciproken Reaktionen viel häufiger sind, als angenommen wurde, und schliesslich entwickeln sich theoretische Vorstellungen, welche in Anlehnung an anderweitig wohlbegründete Hypothesen dies Verhalten als allgemein voraussehen lassen, und die von Bergmann als Normalfall angesehene ausschliessliche Reaktion als einen jedesmal durch bestimmte Umstände hervorgerufenen Spezialfall des allgemeinen Reaktionsverlaufes ansehen lehren. Gleichzeitig treten Bemühungen auf, die Beziehung zwischen der Menge und der entsprechenden chemischen Wirkung mathematisch zu formulieren.

Den Abschluss dieser Bestrebungen und den Beginn einer neuen quantitativen Periode der Affinitätslehre bilden die 1867 als Universitätsprogramm veröffentlichten Etudes sur les affinités chimiques [1]) von C. M. Guldberg und P. Waage. Von denselben Autoren war schon früher [2]) in norwegischer Sprache eine auf denselben Gegenstand gerichtete Arbeit erschienen, in welcher sie indessen sich noch nicht zu der Klarheit durchgearbeitet haben, welche die Studie von 1867 auszeichnet. Zwölf Jahre später fassten sie wiederum ihre Theorie und die inzwischen erschienenen, auf die Verwandtschaftslehre bezüglichen Arbeiten in eine Abhandlung zusammen, in welcher die Gesichtspunkte von 1867 wesentlich unverändert beibehalten sind, und die Anwendbarkeit derselben auf zahlreiche Fälle bewiesen wird.

Die Grundlage der Theorie der Massenwirkung von Guldberg und Waage ist der Satz, dass die chemische Wirkung der wirksamen Menge

---

[1]) Christiania bei Brogger u. Christie. 1867.

[2]) 1 Vid.-Selsk. Forh. 1864.

[3]) J. pr. Ch. (2) 19, 69. 1879.

proportional sei; letztere ist durch die in der Raumeinheit enthaltene Menge gegeben. Es sind also wesentlich Berthollets Anschauungen, die hier ihre Formulierung erhalten.

Wirken zwei Stoffe auf einander, so ist die Wirkung der Menge jedes derselben proportional und wird Null, wenn eine der Mengen Null wird. Somit muss die Intensität der Wechselwirkung zweier Stoffe durch das Produkt beider wirksamen Mengen gemessen werden. Ferner ist die Wirkung von der Natur der Stoffe, der Temperatur, und anderen Umständen abhängig; diese Einflüsse können durch einen Koeffizienten, der dem Produkt der wirksamen Mengen hinzugefügt wird, dargestellt werden. Sind p und q die wirksamen Mengen, und k der erwähnte Koeffizient, so wird die „Kraft“ des chemischen Vorganges gemessen durch das Produkt $k\,p\,q$.

Wenn der chemische Vorgang von der Beschaffenheit ist, dass aus den entstandenen Produkten wiederum die ursprünglichen Stoffe zu entstehen vermögen, wie z. B. Natriumsulfat und Salpetersäure Natriumnitrat und Schwefelsäure geben, und umgekehrt aus den letztgenannten Stoffen wiederum die ersten sich bilden können, so macht sich bei der Reaktion eine entgegengesetzt gerichtete Kraft geltend, welche durch eine ähnliche Formel $k'p'q'$ ausgedrückt wird, in der p' und q' die aktiven Mengen der neuentstandenen Stoffe, und R' ihr Wirkungskoeffizient ist. Wenn die beiden Kräfte im Gleichgewicht sind, so ändern sich die wirksamen Mengen nicht mehr, und es ist

$$k\,p\,q = k'\,p'\,q'.$$

Sind nun die ursprünglich vorhandenen Mengen der vier Stoffe, in Äquivalenten gemessen (also die Gewichtsmengen dividiert durch die Äquivalentgewichte), P, Q, P' und Q', so werden sie im Allgemeinen nicht im chemischen Gleichgewicht stehen, sondern es wird von P und Q die Menge x in P' und Q' übergehen, damit das Gleichgewicht besteht. Dadurch geht P in $P - x$ und Q in $Q - x$ über, während P' auf $P' + x$ und Q' auf $Q' + x$ steigt; für alle Werte gilt dabei dasselbe x, da dieselben, wie erwähnt, auf äquivalente Einheiten bezogen sind. Für die wirksamen Massen haben wir im Zustande des Gleichgewichts

$$p = \frac{P - x}{v},\; q = \frac{Q - x}{v},\; p' = \frac{P' + x}{v},\; q' = \frac{Q' + x}{v}$$

wo v das Gesamtvolum ist. Setzen wir diese Werte in die erste Gleichung, so folgt

$$(P - x)(Q - x) = \frac{k'}{k}(P' + x)(Q' + x).$$

Diese Gleichung gilt für jeden Wert von P, Q, P' und Q'. Hat man x für irgend einen Fall experimentell bestimmt, so kann man $\frac{k'}{k}$ berechnen und ist dann im stande, für jeden beliebigen Anfangswert der vorhandenen Stoffmengen die Grösse x und damit die Verteilung der Stoffe nach Eintritt des Gleichgewichts voraus zu bestimmen.

Der prinzipielle Fortschritt dieser Überlegungen gegen die früheren Versuche, die Ideen Berthollets exakt zu formulieren, liegt in der Einsicht, dass der Zustand des Gleichgewichts durch die im Augenblick derselben vorhandenen Mengen der verschiedenen Stoffe bestimmt ist, und nicht, wie bis dahin stillschweigend angenommen wurde, durch die ursprünglich vorhandenen Stoffmengen.

Die Versuche, welche die Autoren zur Bestätigung ihrer Formel anführen, werden später eingehend besprochen werden, weshalb hier von ihrer Diskussion abgesehen wird.

2. **Nebenreaktionen und Störungen.** Durch ein zu grosses Vertrauen in die völlige Genauigkeit der Messungen von Berthelot und Péan de St. Gilles veranlasst, welche durch die eben mitgeteilte einfache Formel nicht vollständig dargestellt werden, haben Guldberg und Waage in der oben erwähnten ersten Abhandlung statt des Ausdruckes $k\,p\,q$ für die Kraft der Affinität einen anderen, $k\,p^m\,q^n$, benutzt, welcher wie der einfachere die Eigenschaft besitzt, für $p = o$ oder $q = o$ zu verschwinden. In der Abhandlung von 1867 tragen sie den Abweichungen dadurch Rechnung, dass sie zwischen den ursprünglichen und den entstandenen Stoffen sekundäre Kräfte annehmen, welche sich in positivem oder negativem Sinne an dem Gleichgewicht bethätigen. Sie nennen diese Kräfte Wirkungskoeffizienten und nehmen (wohl ohne genügende Begründung) an, dass sie nur während der Reaktion wirksam sind. Nennt man die zwischen den Stoffen p und p', p und q', q und p', q und q' giltigen Koeffizienten a, b, c, d und die für die inversen Wirkungen giltigen a', b', c', d', und setzt $a' - a = \alpha$, $b' - b = \beta$, $c' - c = \gamma$ und $d' - d = \delta$, so erhalten die Autoren statt der obigen einfachen Gleichgewichtsgleichung die verwickeltere

$$k\,p\,q = k'\,p'\,q' + \alpha\,p\,p' + \beta\,p\,q' + \gamma\,p'\,q + \delta\,q\,q'.$$

Durch die grosse Zahl von Koeffizienten lässt sich diese Gleichung viel besser den Betrachtungen anpassen; ein Beweis für die Zulässigkeit der Einführung dieser Wirkungskoeffizienten lässt sich aber daraus nicht entnehmen, da es kein Mittel giebt, diese für sich zu bestimmen.

In der Abhandlung von 1879 werden endlich diese sekundären

Kräfte ganz ausser Betracht gelassen. Dies Verfahren ist um so mehr berechtigt, als die inzwischen bewirkte klarere Grundlegung des Massenwirkungsgesetzes durch die Beziehung des Gleichgewichts auf den dynamischen Konflikt entgegengesetzter Reaktionsgeschwindigkeiten statt auf die einer scharfen Definition entbehrenden chemischen Kräfte auch für die Berücksichtigung der sekundären Wirkungen andere Ansätze erforderlich macht, als von Guldberg und Waage benutzt wurden.

3. **Die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge.** Neben der Kenntnis der Bedingungen des chemischen Gleichgewichts ist für die chemische Mechanik die der Reaktionsgeschwindigkeiten von grösster Wichtigkeit. Für eine bestimmte Klasse chemischer Vorgänge war dies Problem schon 1850 durch Wilhelmy[1]) gelöst worden, und 1862 hat Berthelot seine Messungen über Esterbildung (S. 582) durch eine Formel darzustellen gesucht, die, obwohl auf richtige Prinzipien gegründet, doch in der speziellen Form fehlerhaft geraten war. Harcourt und Esson hatten dann[2]) das Problem der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit (des Verhältnisses zwischen der umgewandelten Stoffmenge und der dazu erforderlichen Zeit) in allgemeiner Weise behandelt. Wenn auch die experimentelle Realisierung einfacher Fälle des Reaktionsverlaufes nur in ziemlich beschränkter Weise gelang, so ist die von Esson ausgeführte theoretische Grundlegung dieser Lehre sehr genügend.

Guldberg und Waage haben ihrerseits in der Abhandlung von 1867 die allgemeine Gleichung für die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges gegeben, und sie auf einzelne Fälle angewendet. Wichtiger aber ist, dass sie zum ersten Male die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem chemischen Gleichgewicht in Formeln fassen. Im vorigen Kapitel ist gezeigt worden, wie Malaguti bereits das chemische Gleichgewicht nicht statisch, sondern als Ergebnis gleicher und entgegengesetzter Reaktionsgeschwindigkeiten aufgefasst hat, und wie Pfaundler durch Anwendung der Clausiusschen Theorie der Aggregatzustände auf chemische Vorgänge zu der gleichen Vorstellung gelangt ist. Guldberg und Waage setzen ihrerseits die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der wirkenden Kraft, $v = \varphi T$, wo $v = \frac{dx}{d\vartheta}$, das Verhältnis der umgewandelten Menge dx zu der dabei verflossenen Zeit $d\vartheta$ ist, während T die Kraft, $T = kpq$ in dem bestimmten, oben erwähnten Falle, und φ einen Faktor bedeutet. Die Gleichung gilt für

[1]) Pogg. 81, 413. 1850.

[2]) Phil. trans. 1866, 193 und 1867, 117.

einseitig verlaufende Reaktionen, findet aber gleichzeitig aus den Produkten eine Rückbildung der ursprünglichen Stoffe statt, so muss $v = \varphi(T - T')$ gesetzt werden, wo T' die Kraft der entgegengesetzten Reaktion $T' = k'p'q'$ darstellt. Es ist daher

$$v = \varphi(k p q - k' p' q');$$

tritt Gleichgewicht ein, so wird $v = o$ und es entsteht die früher (S. 594) gegebene Gleichung.

Dieser Deduktion haftet indessen der unklare Begriff der chemischen „Kraft" an. Es ist daher zweckmässiger, wie zuerst von van't Hoff[1]) geschah, diesen ganz fallen zu lassen, und die klar definierbare Reaktionsgeschwindigkeit als Ausgangspunkt zu benutzen. Wird, wie dies übereinstimmend von Wilhelmy, Berthelot, Esson und Guldberg angenommen wurde, die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der wirksamen Menge der sich umwandelnden Stoffe gesetzt, so gelangt man unmittelbar zu denselben Gleichungen, welche Guldberg und Waage benutzt haben, und erhält denselben Ausdruck für das chemische Gleichgewicht, ohne durch Anwendung der chemischen „Kraft" einen ungenügend definierten Begriff in die Entwicklung eingeführt zu haben. Der Autor zeigt an den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles, wie die sämtlichen Gleichgewichtszustände zwischen Alkohol, Säure, Ester und Wasser sich durch eine Oberfläche zweiten Grades darstellen lassen (er nennt sie wunderlicher Weise die „Grenzebene"), indem man die Menge eines der vier Stoffe gleich Eins setzt, während die drei übrigen durch die wiederholt angegebene Gleichung $k p q = k' p' q'$ in Beziehung gesetzt werden. Setzt man $p = 1$, und betrachtet q, p' und q' als Veränderliche, so stellt die Gleichung die fragliche Fläche dar. Für jeden Wert einer Veränderlichen giebt es eine unbegrenzte Anzahl von Wertpaaren der beiden anderen Veränderlichen, die sich als Durchschnitt durch die Grenzfläche auffassen lassen. Durch den Vergleich mit den Messungen Berthelots ergiebt sich eine genügende Übereinstimmung.

In ihrer letzten Abhandlung haben Guldberg und Waage die erwähnte Betrachtungsweise des chemischen Gleichgewichts aufgenommen[2]) und auf chemische Vorgänge aller Art erweitert.

4. **Unlösliche Stoffe.** Die vorstehenden Entwicklungen gelten für den Fall, dass alle Stoffe ein homogenes Gemenge bilden. Scheidet sich

[1]) B. B. 10, 669. 1877.
[2]) J. pr. Ch. (2) 19, 75. 1879.

der eine oder andere Stoff in festem Zustande aus, so wird seine wirksame Masse kleiner.

Guldberg und Waage haben für die Behandlung dieses Falles gleichfalls das richtige Gesetz gegeben, indem sie die wirksame Masse eines festen Körpers in einer gegebenen Flüssigkeit bei gegebener Temperatur konstant annehmen. Der Satz findet sich schon 1867 angedeutet und 1879 strikt ausgesprochen; er steht mit allen Erfahrungen in Übereinstimmung.[1])

Daher nimmt die Gleichgewichtsgleichung (S. 594) viel einfachere Formen an, wenn feste Stoffe sich an der Reaktion beteiligen. Für die Einwirkung des Kaliumcarbonats auf Baryumsulfat z. B. wird in der Gleichung $k p q = k' p' q'$, wenn p Kaliumcarbonat, q Baryumsulfat, p' Kaliumsulfat und q' Baryumcarbonat bedeutet, q und q' konstant und die Gleichung geht über in

$$\frac{p}{p'} = \text{konst.}$$

d. h. unabhängig von der Menge der vorhandenen unlöslichen Salze findet chemisches Gleichgewicht statt, wenn zwischen der Menge des Kaliumcarbonats und des Kaliumsulfats ein konstantes Verhältnis besteht. Guldberg und Waage haben dieses Ergebnis experimentell bestätigt.

Der Wert der Konstanten, welche die wirksame Menge fester Stoffe darstellt, ist eine Funktion der chemischen Verwandtschaft ihrer Bestandteile und ausserdem wesentlich von ihrer Löslichkeit abhängig. Man nennt die hier in Betracht kommenden Stoffe allerdings gewöhnlich unlöslich, doch ist dieser Begriff nur relativ, und es giebt wohl nur wenig Stoffe, denen man eine völlige Unlöslichkeit zuschreiben dürfte. Da wieder die Löslichkeit durch die Natur des festen Stoffes bestimmt ist, und z. B. für Salze von verschiedenem Krystallwassergehalt und verschiedener Form verschieden ausfällt (I, 372 und 732), so haben dieselben Umstände Einfluss auf die wirksame Menge der sogenannten unlöslichen Stoffe, wie ich[2]) das in einem speziellen Falle ausführlich gezeigt habe.

5. **Bestätigungen der Guldberg-Waageschen Theorie.** Die Prüfung der Guldberg-Waageschen Theorie in weiterem Umfange war zu der Zeit, da sie aufgestellt wurde, eine schwierige Aufgabe. Die Autoren selbst hatten nur einen besonders einfachen Speziallfall mit zwei unlöslichen Stoffen experimentell zu behandeln gewusst, in Bezug auf den

[1]) Vgl. z. B. J. pr. Ch. (2) 19, 469. 1879.

[2]) J. pr. Ch. (2) 22, 256. 1880.

Hauptfall eines homogenen Gemisches sämtlicher reagierenden Stoffe waren sie auf die Esterbildungsversuche von Berthelot und Péan de St. Giles angewiesen geblieben; die wichtigen Reaktionen zwischen Säuren, Basen und Salzen in wässerigen Lösungen waren unzugänglich, weil es an Mitteln fehlte, die Anordnung derselben in der Lösung zu erforschen. Zwar hatte schon 1843 Steinheil[1]) eine allgemeine Lösung des Problems gegeben, durch Messung irgend welcher physikalischer Eigenschaften der Lösungen zu einer Kenntnis der Anordnung ihrer Bestandteile zu gelangen, und K. Hofmann[2]) hatte versucht, auf diesem Wege einen Einblick in den Zustand gemengter Salzlösungen zu gewinnen, doch versagt gerade in diesem besonderen Falle infolge einer bestimmten Beziehung zwischen den Konstanten die Methode, und Hofmann gelangte nicht zum Ziele.

Im folgenden Jahre zeigte J. Thomsen,[3]) dass das Problem auf thermochemischem Wege lösbar ist. Da die Neutralisationswärme verschiedener Säuren mit derselben Basis im Allgemeinen verschieden ist, so kann man, wenn man zwei Säuren gleichzeitig in äquivalenter Menge auf ein Äquivalent der Basis einwirken lässt, aus der hierbei stattfindenden Wärmetönung ersehen, welche von den Säuren sich mit der Basis verbunden hat, oder ob eine Teilung eingetreten ist. Denn hat die erste Säure die Basis ganz an sich genommen, so muss ihre Neutralisationswärme entwickelt werden, und ebenso die Neutralisationswärme der zweiten Säure, wenn diese die Basis erhalten hat. Ist aber eine Teilung der Basis zwischen beiden Säuren eingetreten, so wird die Wärmeentwicklung zwischen jenen Werten liegen, und sich mehr demjenigen nähern, welcher der stärkeren Säure angehört.

Bei der wirklichen Ausführung der Versuche verfuhr Thomsen freilich nicht in der angegebenen Weise, die ich des bequemeren Verständnisses wegen gewählt habe, sondern er liess auf das Neutralsalz der einen Säure die andere Säure einwirken. Findet in diesem Falle keine Verdrängung statt, so wird die Wärmetönung Null sein; ist die Verdrängung vollständig, so wird die Wärmetönung gleich dem Unterschiede beider Neutralisationswärmen sein, und tritt eine Teilung ein, so entsteht ein zwischenliegender Wärmeeffekt, aus dessen Grösse man das Verhältnis, nach welchem die Teilung eingetreten ist, berechnen kann.

---

[1]) L. A. 48, 153. 1843.

[2]) Pogg. 133, 575. 1868.

[3]) Pogg. 138, 65. 1869. Einzelne Versuche nach gleichem Prinzip hatte Thomsen bereits 1854 (Pogg. 91, 95.) ausgeführt.

Thomsen stellte nun derartige Versuche in grosser Zahl mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und ihren Natronsalzen an, indem er die relativen Mengen mannigfaltig abänderte. Die in jedem Falle aus der Wärmetönung berechnete Verteilung der Base zwischen den Säuren stimmte innerhalb der Fehlergrenzen mit der Guldberg-Waageschen Theorie überein.

Dieser ersten Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes folgte sehr lange keine zweite. Erst im Jahre 1876 erhielt ich, als ich unter Anwendung der spezifischen Gewichte statt der Wärmetönungen die Versuche von Thomsen wiederholte,[1]) ganz übereinstimmende Resultate, und konnte so auch meinerseits innerhalb derselben Grenzen das fragliche Gesetz bestätigen. In der Folge habe ich dasselbe mehrfach auf meine Versuche anzuwenden Gelegenheit gehabt, und habe es fast immer mit denselben in Übereinstimmung gefunden.

6. **Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Verwandtschaftserscheinungen.** Während der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie die Beziehungen zwischen den verschiedenen Formen der Energie darstellt, und demgemäss in seiner Anwendung auf chemische Erscheinungen die Thermochemie beherrscht, drückt der zweite Hauptsatz eine die Zustandsänderungen betreffende Notwendigkeit aus, und hat daher sein chemisches Gebiet in der Verwandtschaftslehre. Schon Clausius hat auf diese Verwertung des zweiten Hauptsatzes hingedeutet,[2]) ohne indessen irgend welche Anwendungen zu machen. Ein erster Versuch hierzu liegt von Schröder van der Kolk[3]) vor. Dem Autor aber scheint das volle Verständnis des Satzes gefehlt zu haben, so dass das Ergebnis seiner ausgedehnten Abhandlung ungenügend ist.

Mit Erfolg hat zuerst A. Horstmann die mechanische Wärmetheorie auf chemische Vorgänge, und zwar zunächst speziell auf Dissociationserscheinungen in Anwendung gebracht. Diese nämlich sind umkehrbare Vorgänge, die, wenn sie zwischen festen und gasförmigen Stoffen erfolgen, nach denselben Gesetzen stattfinden, wie die Erscheinungen der Verdampfung flüchtiger Körper. Für die letztere aber giebt der zweite Hauptsatz die Beziehung (S. 393)

$$\varrho = \mathrm{T\,u}\,\frac{\mathrm{d\,p}}{\mathrm{d\,T}}$$

---

[1]) Pogg. Erg. VIII. 154. 1876.

[2]) Pogg. 116, 100. 1862.

[3]) Pogg. 122, 439. 1864 und 131, 277. 1867.

wo ϱ die Verdampfungswärme, u das Dampfvolum,[1]) p der Dampfdruck und T die absolute Temperatur ist. Bei der Anwendung auf Dissociationserscheinungen ist ϱ die Verbindungswärme und p die Dissociationsspannung. Die Gleichung gewährt eine Beziehung zwischen diesen beiden Grössen, und lässt die eine berechnen, wenn die andere bekannt ist.

Horstmann hat in seinen ersten Abhandlungen[2]) den zweiten Hauptsatz nur auf die Dissociationserscheinungen angewendet. In einer späteren Arbeit,[3]) die den zu engen Titel: Theorie der Dissociation führt, zeigt er, wie das Entropieprinzip (S. 386) auf alle Zustände des chemischen Gleichgewichts Anwendung finden kann, indem jedesmal das System von allen möglichen Anordnungen eine solche annimmt, bei welcher die Entropie ein Maximum hat.[4]) Da die analytische Bedingung für den Eintritt eines Maximums dadurch gegeben ist, dass die Änderung der fraglichen Funktion gleich Null wird, so formuliert sich die Bedingung für den Eintritt eines chemischen Gleichgewichts, wenn S die Entropie und x den Bruchteil umgewandelter Stoffe bezeichnet

$$\frac{dS}{dx} = o.$$

In jedem einzelnen Falle muss S als Funktion von x dargestellt werden. Horstmann führt aus, wie dies für Gase, flüssige und feste Stoffe geschieht, indem er sich dabei des von Clausius aufgestellten Begriffes der Disgregation[5]) bedient. Seine allgemeinen Ergebnisse, deren Begründung und Ableitung später eingehend betrachtet werden soll, sind folgende.

Findet ein chemisches Gleichgewicht zwischen einem oder mehreren festen und einem gasförmigen Stoff statt, so hängt dies nicht von den relativen Mengen der beiden, sondern allein vom Druck des Gases und von der Temperatur ab, indem die Gleichung gilt

$$\frac{Q}{T} - R \log. nat. v + c = o$$

wo Q die Wärmetönung bei der vollständigen Verbindung, v das Volum des Gases bei vollständiger Zersetzung darstellt; R ist die Konstante

[1]) Genauer der Unterschied zwischen dem Volum des Dampfes und dem der Flüssigkeit; doch beträgt letzteres meist weniger als 0·001 des ersteren, so dass es ohne Fehler vernachlässigt werden kann.

[2]) B. B. 2, 137. 1869; ib. 4, 635. 1871 und L. A. Suppl. 8, 112. 1870.

[3]) L. A. 170, 192. 1873.

[4]) Somit hat nicht, wie Helmholtz angiebt (Berl. Mitt. 1883, 373), Lord Rayleigh zuerst das Entropieprinzip auf chemische Vorgänge angewendet.

[5]) Pogg. 116, 79. 1862.

des Gasgesetzes und C eine andere Konstante. In der Formel ist nur T und v veränderlich, d. h. jeder Temperatur entspricht ein bestimmtes Volum, oder, da Druck und Volum umgekehrt proportional sind, auch ein bestimmter Druck. Dies ist das Gesetz von Debray.

Findet die Wirkung zwischen festen Stoffen und zwei Gasen statt, wie z. B. die von Deville untersuchte Reaktion zwischen Eisen, Eisenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf, so gilt

$$\frac{Q}{T} + R \log.\text{nat.} \frac{p_1}{p_2} + C = o,$$

wo wieder Q die bei der Reaktion freiwerdende Wärme, p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden Gase bedeutet. Auch hier sind diese Grössen unabhängig von der Menge x des zersetzten Stoffes und nur eine Funktion der Temperatur.

Wirken endlich lauter Gase auf einander, indem z. B. eine Molekel eines Gases sich in v und s Molekeln zweier anderen Gase dissociiert, während m Molekeln eines Zersetzungsproduktes überschüssig sind, so gilt

$$\frac{Q}{T} + R\left(1 + \frac{2x}{2 - x + m} - \log.\text{nat.} \frac{x}{(1 - x + m)(1 - x)}\right) + C = o.$$

Horstmann schliesst aus dieser Gleichung, dass x vom Druck unabhängig sei, und nur von der Temperatur, sowie von m abhänge. Doch ist der Schluss nicht richtig, insofern Q nur dann nicht vom Druck abhängt, wenn die Reaktion ohne Volumänderung vor sich geht. Die Abhängigkeit von m zeigt die Massenwirkung, die hier von Belang ist, während sie in den beiden vorbesprochenen Fällen keine Rolle spielte.

Ganz ähnliche Gleichungen gelten für die Beziehung zwischen Flüssigkeiten, insbesondere Lösungen und festen Stoffen. Zwar ist für dieselbe eine hypothesenfreie Bestimmung der Entropie noch nicht ausführbar; nimmt man aber an, dass die Entropie von der gegenseitigen Entfernung der Molekeln in derselben Weise, wie bei Gasen abhängt, so gelangt man zu Ergebnissen, welche mit der Erfahrung stimmen. Für lauter gelöste Stoffe ergiebt sich das Guldberg-Waagesche Gleichgewichtsgesetz;[1]) für feste Stoffe gelangt man wiederum zu dem Satz, dass ihre Menge den Endzustand nicht beeinflusst.

In allen Fällen wird der Zustand wesentlich von Q, der Reaktionswärme, bestimmt. Ist aber Q = o, oder sehr klein, so fällt das Glied $\frac{Q}{T}$ fort, und das Gleichgewicht hängt nicht mehr von der Temperatur

---

[1]) L. A. 170, 205. 1873.

ab. Ersteres ist z. B. annähernd bei der Esterbildung der Fall, wo auch Berthelot und Péan de St. Gilles das Gleichgewicht von der Temperatur fast unabhängig gefunden haben.

Die vorstehende Grundlegung der Affinitätslehre durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ist von grösster Bedeutung. Wenn auch die ideenreichen Abhandlungen Horstmanns noch nicht die entsprechenden Früchte getragen haben, so steht doch ausser Zweifel, dass der künftige Aufbau einer auf rein mechanische Prinzipien gegründeten Affinitätslehre von ihnen ausgehen wird.

7. **Andere Forscher.** Etwas später als Horstmanns ältere Arbeiten erschien eine Abhandlung von Peslin,[1]) in welcher gleichfalls auf die Dissociation des kohlensauren Kalks die für die Verdampfung aus dem zweiten Hauptsatze folgende Gleichung $\varrho = \mathrm{T\,u}\frac{\mathrm{d\,p}}{\mathrm{d\,T}}$ (S. 393) angewendet wird. Da der Autor zu denselben Resultaten kommt, wie Horstmann, so kann die genauere Mitteilung hier unterbleiben.

In sehr ausführlicher Weise hat später Willard Gibbs[2]) die Probleme des chemischen Gleichgewichts auf Grundlage der mechanischen Wärmetheorie bearbeitet. Er zeigt, dass der Entropiesatz nur eine von mehreren Formen der Gleichgewichtsbedingungen ist und erörtert die Anwendung derselben auf die verschiedenartigsten Probleme. Leider standen ihm so gut wie gar keine Experimentalforschungen zur Verfügung, so dass er nur in wenigen Fällen seine Gleichungen an der Beobachtung verifizieren kann. Da an einer späteren Stelle ein ausführlicher Auszug der Betrachtungen von Gibbs gegeben werden wird, so begnüge ich mich hier mit einem Hinweis darauf.

In neuester Zeit hat endlich Helmholtz[3]) im Anschlusse an seine elektrochemischen Forschungen die chemischen Vorgänge vom thermodynamischen Standpunkte aus in Betracht gezogen. Er weist darauf hin, dass die Wärmetönungen allein kein Mass der chemischen Verwandtschaft sind, weil es chemische Vorgänge giebt, die unter Wärmeverbrauch verlaufen, und dass andererseits die thermochemisch gemessenen Energiedifferenzen bei irgend welchen Vorgängen kein Mass der aus diesen zu gewinnenden Arbeitsgrössen sind, weil chemische Energie nicht unter allen Umständen geradeauf in Arbeit übergeführt werden

---

[1]) A. ch. ph. (4) 24, 208. 1871. Die erste Abhandlung, in welcher Horstmann die oben erwähnte Gleichung anwendet, ist im April 1869 (B. B. II, 137) veröffentlicht.

[2]) Trans. Connecticut Acad. III. 1874—78.

[3]) Math. naturw. Mitt. d. Berl. Ak. 1, 7. 1882.

kann, sondern oft unabwendbar zu Wärmevorgängen führt, durch welche ein Teil der Energie sich der Verwandlung in Arbeit entzieht. Helmholtz unterscheidet daher auch an der chemischen Energie einen freien und einen gebundenen Anteil, wie er bei der Wärme durch die Entropiefunktion gegeben ist.

Indem er die Funktion F

$$F = U - TS$$

unter dem Namen der freien Energie einführt, wo U die Energie, S die Entropie und T die absolute Temperatur ist, zeigt er wie sich Energie und Entropie als Funktionen dieser Grösse ausdrücken lassen,[1] und dass bei konstanter Temperatur F den Wert der potentiellen Energie angiebt, welche vollständig in andere Energieformen verwandelbar ist, während der andere Teil, die gebundene Energie TS, nicht umgewandelt werden kann. Die Bestimmung dieser Funktion für Salzlösungen und Knallgas wird in späteren Mitteilungen (a. a. O. I, 489 und II, 373) ausgeführt; allgemeine Anwendungen auf die chemischen Probleme finden sich nicht.

8. **Affinitätskoeffizienten.** Durch die oben erwähnten Arbeiten J. Thomsens waren für verschiedene Säuren die Verhältnisse bestimmt worden, nach welchen sie sich in eine Basis teilen, wenn diese nicht in genügender Menge vorhanden ist, um beide zu sättigen. Die Frage, ob dieses Verhältnis bei zwei gegebenen Säuren von der Basis abhänge, beantwortete J. Thomsen dahin,[2] dass Schwefelsäure und Salzsäure die Alkalien einerseits, die Basen der Magnesiareihe andererseits zwar in konstantem Verhältnis teilen, dass dies Verhältnis in beiden Gruppen aber verschieden sei. Indessen wurde bald darauf von Berthelot[3]) bemerkt, dass bei Thomsens Versuchen sich saure Sulfate gebildet haben, durch deren Mitwirkung die Erscheinungen eine viel verwickeltere Beschaffenheit erlangen, als Thomsen angenommen hatte, und dass dessen Ergebnisse demnach zweifelhaft sind. Berthelot stellte seinerseits die mögliche Existenz derartiger konstanter Koeffizienten völlig in Abrede, indem er sich dabei auf Versuche stützte, deren Beschaffenheit weit zweifelhafter war, als die der von ihm angegriffenen Thomsenschen Bestimmungen.

Nach einer Methode, welche analog der von Thomsen geübten durch Messung der Volumänderungen bei chemischen Reaktionen die Tei-

---

[1]) Die Funktion ist neben anderen schon früher von W. Gibbs aufgestellt worden.

[2]) Pogg. 138, 497. 1869.

[3]) A. ch. ph. (4) 30, 516. 1873.

lungsverhältnisse zu bestimmen gestattet, habe ich[1]) im Jahre 1877 die Teilungsverhältnisse von sechs Basen gegen Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure untersucht, und sie bei den ersten beiden, wo Nebenwirkungen ausgeschlossen sind unabhängig sowohl von der Natur der Basis, wie von der Temperatur gefunden, während sich bei der Schwefelsäure eine Abhängigkeit in dem Sinne zeigte, dass diese um so stärker erschien, je geringer die Menge des gebildeten sauren Sulfats war.

Ich vermutete deshalb, dass die Wechselwirkung zwischen Säuren und Basen durch je zwei Koeffizienten bestimmt werde, deren einer von den Säuren, der andere von der Basis abhängt. Das Mass ihrer gegenseitigen Wirkung oder der chemischen Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen musste dann durch das Produkt dieser beiden Koeffizienten gegeben sein. Diese Verallgemeinerung, welche sich zunächst nur auf wenige Versuche stützte, fand in meinen späteren Arbeiten wiederholte und mannigfaltige Bestätigung.

Durch dies Ergebnis werden die widerstreitenden Lehren von Bergmann und Berthollet in eigentümlicher Weise vereinigt. Berthollet hat Recht, insofern als die Wirkung der Menge eine unleugbare Thatsache ist; er hat Unrecht insofern als die chemische Energie oder Affinität zwischen Säuren und Basen nicht, wie er annahm, dem Äquivalentgewicht umgekehrt proportional ist. Andererseits hat Bergmann Unrecht mit der Annahme, dass der Widerstreit der Affinitäten stets zu Reaktionen führt, die ausschliesslich in einem Sinne verlaufen; seiner Anschauung liegt aber die richtige Idee zu Grunde, dass die Affinitätseigenschaften den Stoffen ebenso konstant und charakteristisch anhaften, wie alle anderen Eigenschaften.

Die Affinitätskoeffizienten der Säuren und Basen sind der numerische Ausdruck der allgemeinen Erfahrung, nach welcher diese Stoffe als „starke“ und „schwache“ charakterisiert werden. Kohlensäure ist eine schwache Säure, Kali eine starke Basis, nicht nur einer oder einigen Basen, resp. Säuren gegenüber, sondern allen, die es überhaupt giebt. Eine schwache Säure, wie Kohlensäure wird von einer starken Basis, wie Kali, so fest gebunden, dass sie auch bei höchster Temperatur sich nicht ablöst; eine schwächere Basis, wie Magnesia, verliert sie in der Glühhitze, und mit einer so schwachen Basis, wie Eisenoxyd, vereinigt sich die Kohlensäure überhaupt nicht mehr. Ähnliche Verhältnisse treten bei den verschiedenen Verbindungen schwacher Basen ein. Überall sieht man den Zusammenhalt der Salze von den beiden Faktoren bedingt:

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 16, 385. 1877.

haben beide hohe Werte, so liegt ein sehr beständiges Salz vor; ist der eine Faktor gross und der andere klein, so kann noch unter Umständen ein ziemlich hoher Wert des Produkts, entsprechend einem ziemlich beständigen Salz entstehen; sind aber beide klein, so ist das Salz unbeständig, oder es kann unter gewöhnlichen Verhältnissen überhaupt nicht existieren.

Die jedem Chemiker geläufigen Erfahrungen stehen also qualitativ mit dem Satze, dass die Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen durch das Produkt zweier Koeffizienten gemessen wird, von denen einer nur von der Säure, der andere nur von der Basis abhängig ist, in Übereinstimmung. Dass auch quantitativ diese Übereinstimmung besteht, hat sich, wie unten gezeigt werden wird, gleichfalls in der Art ergeben, dass diese Koeffizienten massgebend sind für alle Wirkungen, welche die Säuren oder Basen als solche ausüben.

10. **Methoden.** Das ursprüngliche Verfahren, die Verteilung einer Base zwischen zwei konkurrierenden Säuren zu ermitteln, welches Thomsen ausgebildet hatte, ist schwierig auszuführen und erfordert viel Substanz. Die „volumchemische“ Methode, welche ich darauf anwandte, ist sehr viel leichter; sie setzt nur solche Hilfsmittel voraus, welche überall vorhanden sind, da es sich nur um die Bestimmung spezifischer Gewichte (resp. Volume) von homogenen Flüssigkeiten handelt, und gestattet die Versuche mit fünfzigmal geringeren Stoffmengen auszuführen, während die Resultate an Genauigkeit den auf thermochemischem Wege erhaltenen überlegen sind. Eine dritte Methode, welche ich auf die Bestimmung der Brechungskoeffizienten gründete,[1]) gestattet die Stoffmengen noch weiter (auf einige Centigramme) einzuschränken, steht aber in Bezug auf Genauigkeit der volumchemischen nach.

Bei all diesen Methoden handelt es sich darum, die Anordnung der Stoffe in einer homogenen Lösung zu ermitteln. Fragt man aber nach den Affinitätsgrössen der Säuren, so braucht man sich nicht auf Lösungen zu beschränken, sondern man kann von der Wechselwirkung zwischen löslichen und unlöslichen Stoffen Gebrauch machen. Die Anwendung derartiger chemischer Methoden der Affinitätsmessung habe ich im Jahre 1879 auf Grundlage der Guldberg-Waageschen Theorie der Massenwirkung auseinandergesetzt,[2]) und habe daselbst, wie in einer Reihe späterer Abhandlungen gezeigt, dass die Löslichkeit solcher Stoffe, die sich wie Schwefelzink, Calciumoxalat, Baryumchromat u. s. w. nicht in Wasser,

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 18, 342. 1878.

[2]) J. pr. Ch. (2) 19, 468. 1879.

wohl aber in verdünnten Säuren lösen, ein Mass für die Affinitätskoeffizienten dieser Säuren abgiebt. Die Koeffizienten zeigten sich numerisch übereinstimmend mit den aus Teilungsversuchen in homogenen Lösungen abgeleiteten.

11. **Chemische Dynamik.** Aus der von Pfaundler entwickelten molekularen Theorie der chemischen Verbindungsvorgänge (S. 592) folgt, dass zwischen den Geschwindigkeiten einzelner Reaktionen und den Verhältnissen, bei welchen sie zum Gleichgewicht kommen, bestimmte Beziehungen bestehen müssen. Gewöhnlich ist allerdings der experimentelle Vergleich nicht durchzuführen; man kann z. B. wohl das Verhältnis bestimmen, in welchem sich Natron zwischen Schwefelsäure und Salzsäure teilt, man kann aber nicht die Geschwindigkeiten der einzelnen Neutralisationsvorgänge messen, weil sie zu gross ist.

Auf Grundlage des Satzes, dass die Affinitätskoeffizienten der Säuren oder Basen unabhängig von der besonderen Natur der Stoffe sind, denen gegenüber sie sich bethätigen, kann man indessen doch den erwähnten Vergleich experimentell durchführen. Dazu braucht man eben nur die Geschwindigkeit solcher Reaktionen zu messen, welche unter dem Einflusse der fraglichen Stoffe, Säuren oder Basen, stattfinden, und welche so langsam verlaufen, dass sie der Messung zugänglich sind. Ist der erwähnte Satz richtig, so müssen die Geschwindigkeiten verschiedener Vorgänge, welche unter dem Einfluss derselben wirkenden Stoffe verlaufen, unter sich proportional sein.

Auf Grund dieser Überlegungen habe ich[1]) 1883 die Geschwindigkeit einer unter dem Einfluss der Säuren verlaufenden Reaktion, der Umwandlung von Acetamid in essigsaures Ammoniak, unter verschiedenen Umständen gemessen. Die Guldberg-Waagesche Theorie giebt unter Zuhilfenahme des Satzes von den spezifischen Affinitätskoeffizienten die Beziehung, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten unter dem Einfluss verschiedener Säuren den Quadraten der Teilungsverhältnisse proportional sein müssen und die Erfahrung bestätigte diesen Schluss. Dadurch wurde sowohl für die Zweckmässigkeit der Clausius-Pfaundlerschen Theorie, wie für die thatsächliche Existenz der von mir vermuteten spezifischen Affinitätskoeffizienten eine wesentliche Unterstützung erlangt.

In der Folge habe ich zeigen können, dass die spezifischen Konstanten der Säuren sich bei mehreren anderen Vorgängen, welche unter deren Einflusse verlaufen, sich mit gleichen numerischen Werten geltend

[1]) J. pr. Ch. (2) 27, 1. 1883.

machen. Und zwar gelten sie nicht nur für die Bildung und Zerlegung von Salzen, sondern auch ganz andere Vorgänge, wie die Katalyse des Methylacetats, die Inversion des Rohrzuckers und dergleichen zeigen sich von denselben Koeffizienten abhängig. Für die Affinitätswirkungen der verschiedenen Stoffe existiert somit ebenso ein konstanter spezifischer Wirkungsfaktor, wie für die Verbindungsverhältnisse die konstanten spezifischen Verbindungs- oder Atomgewichte existieren.

12. **Elektrische Beziehungen.** Auf Grundlage eigener, sowie älterer Versuche hat 1884 S. Arrhenius[1]) eine chemische Theorie der Elektrolyte ausgearbeitet, deren Ergebnisse formell in den wesentlichsten Punkten mit der (ihm erst später bekannt gewordenen) Theorie von Guldberg und Waage übereinstimmen, während sie dieselbe in mancher Richtung erweitern. Diese Theorie führt nun zu einer unmittelbaren Beziehung zwischen den chemischen und elektrischen Eigenschaften der Lösungen von Elektrolyten, d. h. von Säuren, Basen und Salzen, welche sich folgendermassen aussprechen lässt: die chemische Reaktionsfähigkeit ist proportional der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Das Material, auf welches Arrhenius seine Theorie und speziell den vorstehenden Satz stützen konnte, war kein grosses, doch genügte es immerhin, um den unzweifelhaften Parallelismus beider Grössen zu erweisen.

Zu derselben Zeit hatte ich begonnen, die Analogie, welche sich zwischen den damals von mir gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und den von Kohlrausch und Lenz bestimmten elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener Säuren herausstellte, experimentell zu verfolgen. Nachdem Arrhenius' Arbeit (deren theoretischer Teil der schwedischen Akademie im Juni 1883 übergeben wurde) 1884 veröffentlicht und mir bekannt geworden war, konnte ich alsbald[2]) an 34 verschiedenen Säuren, deren Affinitäts-, resp. Geschwindigkeitskoeffizienten ich nach verschiedenen Methoden gemessen hatte, den Vergleich mit der elektrischen Leitfähigkeit durchführen und fand, in Bestätigung des Satzes von Arrhenius, einen engen Parallelismus beider.

Durch diese Entdeckungen waren die Affinitätskoeffizienten der Säuren, welche man lange vergebens zu bestimmen gesucht hatte, und deren Messung nach den oben angedeuteten Methoden immer noch schwierig und langwierig war, unter die am leichtesten zugänglichen

---

[1]) Bijhang till K. Svensk. Vet. Ak. Hand. 8, Nr. 13 u. 14. 1884.

[2]) J. pr. Ch. (2) 30, 93. 1884.

Grössen gelangt, da nach der vorzüglichen Methode von Kohlrausch Leitungsfähigkeiten von Flüssigkeiten in wenigen Minuten scharf bestimmt werden können. Ich habe daher alsbald zwei Probleme nach diesem Verfahren in Angriff genommen, deren Lösung nach den älteren Methoden einen sehr grossen Aufwand von Zeit und Arbeit beansprucht hätte, während sie sich jetzt leicht bewerkstelligen liess. Es ist erstens die Frage, inwiefern die Affinität der Säuren von den Wassermengen abhängt, in welchen diese gelöst sind, zweitens die Erforschung der schon aus den früheren Messungen in ausgesprochener Weise hervorgetretenen Beziehung zwischen den Affinitätseigenschaften der Säuren und ihrer chemischen Zusammensetzung und Konstitution.

13. **Das Verdünnungsgesetz.** Aus meinen früheren Messungen hatte sich bereits ergeben, dass die Affinitätswirkungen der Säuren, wenn sie auf gleiche Mengen bezogen wurden, mit steigender Verdünnung zunehmen. Das Ergebnis stand im Widerspruch mit der gebräuchlichen Annahme einer Abschwächung der Säuren, die bei der Verdünnung nicht nur durch die Verteilung der wirkenden Teilchen auf grössere Räume, sondern auch durch eine Art Neutralisation von seiten des „schwach basischen" Wassers erfolgen sollte.

Aus dem Verhalten der Leitfähigkeit hatte andererseits S. Arrhenius (l. c.) den Schluss gezogen, dass die Reaktionsfähigkeit der Elektrolyte, d. h. der Säuren, Basen und Salze, ganz allgemein mit steigender Verdünnung zunimmt, und zwar bei jeder der drei Klassen bis zu einem bestimmten Grenzwert, der von der besonderen Natur der fraglichen Säure, Base, oder salzartigen Verbindung unabhängig ist.

Durch meine Versuche an Säuren[1]) konnte ich den Satz von Arrhenius, der in ähnlicher Weise auch inzwischen von Bouty[2]) aufgestellt worden war, bestätigen. Dazu ergab sich ein allgemeines Gesetz über den Gang, welchen die auf eine gleiche Zahl leitender Molekeln bezogene „molekulare" Leitfähigkeit der einbasischen Säuren nimmt. Dasselbe lässt sich folgendermassen aussprechen: Die Verdünnungen bei welchen die molekularen Leitfähigkeiten verschiedener Säuren gleich sind, stehen in konstanten Verhältnissen. So ist z. B. die molekulare Leitfähigkeit der Monochloressigsäure bei irgend welchen Verdünnungen nahe gleich der der Ameisensäure, wenn diese jedesmal 16 Mal verdünnter ist und gleich der der Buttersäure bei 256fach grösserer Verdünnung. Bei wachsender Verdünnung durchlaufen

[1]) J pr. Ch. (2) 31, 433. 1885.

[2]) A. ch. ph. (6) 3. 433. 1884.

also alle Säuren dieselben Stadien der Leitfähigkeit, und die verschiedene Natur derselben macht sich nur insofern geltend, als dieselben Punkte bei ausserordentlich verschiedenen Verdünnungsgraden erreicht werden; starke Säuren sind schon in konzentrierten Lösungen dem Maximum nahe, während schwache Säuren dasselbe erst in Verdünnungen erreichen würden, bei welchen die empfindlichsten Reagentien nicht mehr Spuren derselben nachweisen könnten.

Mehrbasische Säuren verhalten sich merklich verschieden. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit, welchem sie zustreben, ist zunächst der der einbasischen Säuren. Wird aber die Verdünnung weiter getrieben, so wird dieser Grenzwert überschritten und ein anderer angestrebt, der bei zweibasischen Säuren ungefähr zweimal, bei dreibasischen dreimal so hoch liegt, als jener.

In einer gleichzeitigen Arbeit[1]) habe ich nachgewiesen, dass die eben entwickelten Eigentümlichkeiten des Einflusses der Verdünnung sich auch bei anderen Affinitätswirkungen, insbesondere bei der Inversion des Rohrzuckers in ganz entsprechender Weise wiederfinden, so dass es sich nicht bloss um Besonderheiten des elektrischen Leitvermögens handelt, sondern um allgemeine Gesetze des Affinitätskoeffizienten.

14. **Einfluss der Zusammensetzung und Konstitution der Säuren auf ihre Affinitätseigenschaften.** Wegen des grossen und wechselnden Einflusses der Verdünnung auf die Affinitätsverhältnisse gleich konzentrierter (äquivalenter) Säuren gelten die nach irgend welchen Methoden gefundenen Affinitätsverhältnisse numerisch nur für die eingehaltenen Verdünnungsgrade. Aus dem gleichförmigen Verlauf der Änderung der Leitfähigkeiten verschiedener Säuren bei fortschreitender Verdünnung folgt aber, dass eine Säure, welche bei irgend welcher Konzentration stärker ist als eine andere bei der äquivalenten Konzentration, dies auch bei allen Verdünnungen bleiben wird; die Reihenfolge der Affinitätsverhältnisse ist also von der Verdünnung unabhängig, und die Schlüsse, welche aus irgend welchen Messungen auf diese Reihenfolge gezogen werden, haben allgemeine Gültigkeit.

Die Einzelheiten der Resultate derartiger Messungen werden unten eingehend besprochen werden. Hier soll nur allgemein der Charakter derselben angedeutet werden. Bekanntlich hatte Berzelius die Eigenschaften der Verbindungen als Folgen der Eigenschaften ihrer Elemente betrachtet; Kali war nach ihm eine starke Basis, weil Kalium in hohem Grade „elektropositiv" ist und Salpetersäure eine starke Säure, weil sie

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 31, 307. 1885.

viel „elektronegativen“ Sauerstoff enthält. Im Gegensatz dazu hatte Dumas die Anordnung der Elemente, den Typus als bestimmend für die chemische Natur der Verbindungen und ihre Affinitäten angesehen, und diese als unabhängig von der Natur der zusammensetzenden Elemente erachtet.

Was A. W. Hofmann vor langer Zeit an den Bromsubstitutionsprodukten des Anilins qualitativ gezeigt hatte, liess sich an den Affinitätsmessungen der Säuren quantitativ verfolgen. Beide Anschauungen sind in ihrer Ausschliesslichkeit falsch. Wenn Chlor den Wasserstoff der Essigsäure substituiert, so bleibt der Typus unverändert. Im Gegensatze zu Dumas bleibt dabei die Affinität nicht konstant, sondern sie ändert sich sehr bedeutend; die Säuren werden um so stärker, je mehr Chloratome die Stelle von Wasserstoffatomen einnehmen. In sofern behält Berzelius Recht. Dagegen ist die Betrachtungsweise von Dumas in anderer Weise richtig, denn selbst die drei Chloratome der Trichloressigsäure erzeugen keine so starke Säure, wie die Chlorwasserstoffsäure ist; ihre entferntere Stelle von dem durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome, die an der Formel $CCl^3.COOH$ deutlich wird, vergönnt ihnen keinen so grossen Einfluss, wie ihn das eine, mit dem Wasserstoff unmittelbar verbundene Chloratom der Chlorwasserstoffsäure besitzt.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich an die α- und β-Derivate der Propion- und Buttersäure, an die Ortho-, Para- und Meta-Substitutionsprodukte der Benzoesäure und der anderen aromatischen Säuren knüpfen. Wenn Wasserstoff durch andere Elemente oder Radikale ersetzt wird, so ändern sich jedesmal die Affinitätseigenschaften, und zwar wirken Chlor, Brom, Jod, Cyan und die Nitrogruppe verstärkend auf die Säuren, während Amid, Carbimid ($NH.CO\,NH^2$) u. s. w. schwächend wirken. Der Einfluss ist aber verschieden, je nach der „Stellung“ des Substituenten, so dass isomere Säuren im Allgemeinen ganz verschiedene Affinitätskoeffizienten besitzen.

Auch an Basen machen sich ähnliche Einflüsse geltend. Da meine Arbeiten darüber nur erst teilweise veröffentlicht sind, so mag an dieser Stelle die Bemerkung genügen, dass die Verhältnisse sich denen der Säuren sehr ähnlich zeigen.

15. **J. H. van't Hoffs Arbeiten.** Der Mechanik chemischer Vorgänge hat sich in jüngster Zeit ein Forscher zugewendet, dessen Name schon früher als eines Erfinders origineller und fruchtbarer Hypothesen Erwähnung gefunden hat. Im Jahre 1884 veröffentlichte J. H. van't Hoff Études de dynamique chimique,[1]) in welchen er seine und seiner

[1]) Amsterdam, 1884.

Schüler Arbeiten in systematischer Weise zu einem Ganzen vereinigt hat. Die geistvolle Schrift enthält Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der chemischen Reaktionen, bei denen freilich auf die experimentellen und theoretischen Vorarbeiten zu wenig Rücksicht genommen wird und über die störenden Nebenerscheinungen dabei. Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird experimentell in einzelnen Fällen ermittelt und durch eine thermodynamisch motivierte Formel dargestellt.

Ein weiterer Teil enthält Betrachtungen über chemisches Gleichgewicht. Der Einfluss der Temperatur auf dasselbe wird thermodynamisch erörtert und durch die Formel

$$\frac{d \log . K}{d T} = - \frac{q}{2 T^2}$$

dargestellt, wo K das Verhältnis der entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten, T die absolute Temperatur und q die Wärmetönung des Vorganges ist. Aus der Formel geht hervor, dass bei Temperaturänderungen das chemische Gleichgewicht sich in entgegengesetztem Sinne der Wärmetönung verschiebt: bei steigender Temperatur werden die mit Wärmeverbrauch erfolgenden Reaktionen begünstigt und bei fallender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht im Sinne des Vorganges, welcher Wärme entwickelt. Ist $q = o$, so hat die Temperatur keinen Einfluss auf das Gleichgewicht [1]).

Im letzten Teile wird die Affinität besprochen. Aus Messungen von Pfeffer über den osmotischen Druck von Salzlösungen gegen reines Wasser wird die Affinität zu letzterem in mechanischem Mass gemessen. Entsprechende thermodynamische Betrachtungen führen zu übereinstimmenden Ergebnissen aus der Verminderung des Dampfdruckes, den solche Lösungen im Verhältnis zu reinem Wasser zeigen. Weitere Betrachtungen ergeben einen Ausdruck für die Arbeit, welche die Affinität leisten kann. Derselbe entspricht dem oben (S. 384) gegebenen Ausdruck für den in Arbeit verwandelbaren Teil der Wärme, wenn für die obere Temperatur der Übergangspunkt, d. h. die Temperatur, bei welchem der fragliche chemische Vorgang in beiderlei Sinn freiwillig verlaufen kann, eingesetzt wird. Die Anwendung dieser Formel auf die elektromotorischen Kräfte ergiebt eine prinzipielle Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Braun (S. 509).

---

[1]) Die Beziehung ist völlig analog der von Helmholtz für galvanische Elemente aufgestellten (S. 522).

Aus diesem Überblick erhellt die sehr bedeutende Förderung, welche die chemische Mechanik durch das Buch von van't Hoff erfahren hat. Freilich bedürfen manche Schlussfolgerungen des Autors noch sehr der Bestätigung und experimentellen Durcharbeitung, doch hat die Fülle der Ideen und die Mannigfaltigkeit der Anwendungen einen unzweifelhaften und dauernden Wert.

In höherem Masse, als das genannte Werk wird die Kritik von einer neueren Abhandlung[1]) desselben Autors herausgefordert, in welcher derselbe sich bemüht, für Lösungen das Statthaben von Gesetzen nachzuweisen, welche den Gasgesetzen von Boyle und Gay-Lussac analog sind. Durch die Einführung origineller Kreisprozesse mit Hilfe von „halb-durchdringlichen" Scheidewänden erlangt er Formeln, welche den genannten entsprechen, wobei freilich die experimentellen Grundlagen, auf welche die Entwicklungen gestützt werden, keineswegs breit und fest genug sind, um den aufgeführten Bau sicher zu tragen. An Ideenreichtum steht es dem erstgenannten Werke nicht nach.

16. **Anhang.** Versuche zur Erneuerung der Bergmannschen Affinitätslehre. Durch eine eigentümliche Verkettung von Umständen ist es gekommen, dass zu einer Zeit, wo die Ideen von Bergmanns grossem Gegner Berthollet eine immer weiter reichende experimentelle und theoretische Begründung und Vertiefung zu erfahren begannen, jene schon lange als ungenügend erkannte Lehre wieder von Neuem aufgenommen wurde, und zu einer voraussichtlich nicht lange mehr währenden Anerkennung gelangte. Und zwar will es die Ironie der Geschichte, dass die Wiedererneuerung von Berthollets, des Franzosen, Ideen am wirksamsten durch zwei skandinavische Forscher gefördert worden ist, während den Kampf gegen dieselben, und die Vertretung der Lehre des Schweden Bergmann der Franzose M. Berthelot sich zur Aufgabe gemacht hat.

Zwar in der alten Gestalt durfte sich Bergmanns Lehre von der ausschliesslichen Wirkung der chemischen Verwandtschaftskräfte nicht an das Tageslicht wagen. Sie erschien im modernen Gewande der Thermochemie. Schon früher (S. 18 u. ff.) wurde mitgeteilt, dass zuerst J. Thomsen 1854 einen Satz folgenden Inhaltes formuliert hat: Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet. Thomsen verwertete seinen Satz in dem Sinne, dass er von verschiedenen gleichzeitig möglichen Reaktionen diejenige als notwendig eintretend ansah, welche mit grösserer Wärmeent-

[1]) Archives Néerland. 20. 1885.

wicklung verbunden sind. Darin liegt implicite die Anerkennung der Bergmannschen Lehre. Denn da von zwei reciproken Reaktionen stets die eine mit positiver, die andere mit negativer Wärmetönung vor sich gehen muss, so kann nach jenem Prinzip nur der eine Vorgang stattfinden, nie aber der andere, und chemische Gleichgewichtszustände, welche sowohl durch die direkte, wie durch die inverse Reaktion erreicht werden, dürften gar nicht möglich sein.

Thomsen scheint in späterer Zeit von der strengen Anwendung des Prinzips in diesem Sinne zurückgekommen zu sein; hat er doch selbst eine Reihe bündiger Beweise für die Existenz chemischer Gleichgewichtszustände, die unabhängig vom Zeichen der Wärmetönung erreicht werden, beigebracht. Er wendet es nur in solchen Fällen noch an, wo es mit der Erfahrung zu stimmen scheint (vgl. S. 241).

Einen viel energischeren Vertreter hat dieselbe Idee in Berthelot gefunden, welcher als „dritten Hauptsatz der Thermochemie" das „Gesetz der grössten Arbeit" aufstellte in der Form: *Jede chemische Umwandlung, welche ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie stattfindet, strebt zur Bildung desjenigen Stoffes oder Systems von Stoffen, bei welchem die meiste Wärme entwickelt wird.* Die Kritik dieses Satzes, welcher mit der Erfahrung in zahllosen Fällen im Widerspruch steht, ist sowohl an einzelnen Beispielen, wie auch prinzipiell (S. 388) schon gegeben. Der Satz wäre richtig, wenn die Änderung der Entropie nur von der Wärmetönung allein abhinge. Da aber die übrigen Zustandsänderungen sämtlich gleichfalls Entropieänderungen mit sich bringen, so ist der Satz in seiner Allgemeinheit falsch und gilt nur dort angenähert, wo die letzteren Grössen gering im Verhältnis zur Wärmetönung sind.

Leider hat der wohlerworbene Ruf, dessen sich Berthelot erfreut, die Zeitgenossen gegen die schon seit längerer Zeit erfolgenden Nachweise der Ungültigkeit jenes Prinzipes um so unempfänglicher gemacht, je geringer die Möglichkeit einer selbständigen Beurteilung desselben bei dem Einzelnen war. Von den Autoren, welche sich selbständig in die Frage vertieft haben (Rathke, Potylitzin, Horstmann, L. Meyer u. a.), ist bisher noch jeder zu dem gleichen Ergebnis gelangt, dass der Satz weder theoretisch noch experimentell aufrecht erhalten werden kann. Es wäre zu wünschen, dass diese unfruchtbare Idee baldigst wieder in das Herbarium der Geschichte zurückgethan werde, aus dem sie nach fast hundertjähriger Ruhe zu einem vorübergehenden künstlichen Dasein aufgefrischt worden ist, um Blüten von papierener Beschaffenheit zu zeitigen.

Zweites Buch.

Chemische Mechanik.

Erstes Kapitel. Chemische Kinetik.

1. **Älteste Versuche.** Wie alles Geschehene in der Natur erfordert auch jeder chemische Vorgang eine bestimmte Zeit, um sich zu vollziehen. Diese kann Bruchteile einer Sekunde und Jahre, ja Jahrtausende betragen, je nach der Natur der aufeinander wirkenden Stoffe, nach der Beweglichkeit der kleinsten Teilchen, nach der Menge der wirkenden Stoffe in der Volumeinheit und endlich nach der Temperatur.

Die Gesetze, nach welchen chemische Vorgänge verlaufen, sind erst in jüngster Zeit im Zusammenhange studiert worden, wenn auch einzelne Arbeiten über diesen Gegenstand ziemlich weit zurückreichen. C. F. Wenzel hat schon 1777 [1]) aus der Zeit, welche verschiedene Metalle zur Auflösung in einer Säure brauchen, einen Schluss auf ihre Verwandtschaft zu dieser gezogen, und giebt an, dass die erforderliche Zeit in dem Verhältnis zunimmt, wie man die Säure verdünnt. „Denn wenn ein Saueres in einer Stunde eine Drachma von Kupfer oder Zink auflöset, so braucht ein halb so starkes Saures zwei Stunden dazu, wenn nämlich die Flächen und Wärme in allen diesen Fällen einander gleich bleiben.“ [2])

Ähnliche Gesichtspunkte stellt Berthollet in seiner Statique chimique [3]) auf. Auch er betont zunächst, dass ein chemischer Vorgang um so schneller sich vollziehe, je grösser die wirksamen Kräfte sind. Gleichzeitig aber hebt er hervor, dass durch den Verlauf des Vorganges selbst eine Ursache gegeben ist, welche denselben um so mehr verlangsamt, je mehr er sich seinem Ende nähert. Denn mit der Abnahme der wir-

[1]) Lehre v. d. Verwandtschaft, Dresden 1777, S. 28.

[2]) A. a. O. S. 30.

[3]) I, 409.

kenden Stoffe, welche eine Folge ihrer Wechselwirkung ist, nimmt die Energie dieser gleichzeitig ab, und Vorgänge, welche schnell und stürmisch begonnen haben, beendigen sich langsam und ruhig. Berthollet vergleicht diese Vorgänge mit dem Temperaturausgleich zwischen zwei verschiedenen warmen Körpern und braucht für sie das Wort Fortpflanzung (propagation) der chemischen Wirkung, nach Analogie der Fortpflanzung der Wärme. Er dehnt diese Analogie noch weiter aus, indem er den Stoffen eine spezifische „chemische Leitfähigkeit" zuschreibt, wie sie eine spezifische Wärmeleitfähigkeit besitzen.

Bemerkenswert ist endlich, das Berthollet das von Newton aufgestellte Gesetz der Temperaturausgleichung, nach welchem der Übergang der Wärme in jedem Augenblick proportional der vorhandenen Temperaturunterschiede erfolgt, nach einem Hinweis auf den entsprechenden Verlauf des chemischen Vorganges, ausführlich auseinandersetzt. Es liegt hier eine merkwürdig genaue Vorahnung der thatsächlichen Verhältnisse vor, über die Berthollet keinerlei Massbestimmungen besass.

2. **Die Reaktionsgeschwindigkeit.** Für das Verhältnis der bei einem chemischen Vorgang umgewandelten Stoffmenge zu der Zeit, in welcher die Umwandlung erfolgte, hat weder Wenzel noch Berthollet einen scharf definierten Begriff aufgestellt. Dies geschah erst durch Wilhelmy,[1] welcher die allgemeinen, von den älteren Autoren aufgestellten Grundlagen in mathematische Fassung brachte, ohne, wie es scheint, von jenen Kenntnis zu haben. Wilhelmy untersuchte die Einwirkung verschiedener Säuren auf Rohrzucker. Dieser nimmt bekanntlich, wenn er in wässeriger Lösung mit irgend welchen Säuren zusammengebracht wird, Wasser auf und zerfällt in Dextrose und Lävulose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6$. Dabei ändert sich das optische Drehvermögen sehr stark, und man kann aus dem zu irgend welchen Zeiten gemessenen Werte desselben die Menge des umgewandelten Zuckers leicht berechnen. Letzterer ist der einzige Stoff, welcher hier chemische Änderungen erfährt; die vorhandene Säure bleibt, obwohl ohne sie die „Inversion" des Zuckers nicht stattfindet, unverändert.

Wilhelmy macht nur die Voraussetzung, dass unter sonst gleichbleibenden Umständen die Menge des in einem Zeitelement sich umwandelnden Zuckers proportional der eben vorhandenen Menge unveränderten Zuckers ist.[2] Sei A die ursprünglich vorhandene Zuckermenge,

---

[1]) Pogg. 81, 413 und 499. 1850.

[2]) Die Annahme ist das vollständige Analogon der Newtonschen Annahme für die Wärmeleitung.

und sei zur Zeit ϑ die Menge x umgewandelt, so ist das Verhältnis der im Zeitelement $d\vartheta$ umgewandelten Menge dx zu dieser Zeit gegeben durch

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)$$

wo $A - x$ der nicht verwandelte Rest des Zuckers, und C eine Konstante ist. Der Quotient $\frac{dx}{d\vartheta}$ soll die Geschwindigkeit des chemischen Vorganges, oder die Reaktionsgeschwindigkeit genannt werden. Wilhelmys Annahme ist also die, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke der Menge reaktionsfähigen Stoffes proportional sei.

Um die Stichhaltigkeit dieser Annahme zu entscheiden, muss man die Gleichung integrieren. Sie giebt

$$-\,l\,(A - x) = C\vartheta + \text{const.}$$

wo l den natürlichen Logarithmus bedeutet. Zur Bestimmung der Konstanten setzen wir fest, dass die Zeit von dem Augenblicke gezählt werde, wo die Zuckerlösung mit der Säure in Berührung kommt. Es ist dann gleichzeitig $x = 0$ und $\vartheta = 0$. Unter dieser Bedingung wird const. $= -\,l\,A$ und wir haben

$$l\,\frac{A}{A - x} = C\vartheta$$

oder

$$x = A\left(1 - e^{-C\vartheta}\right)$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Wilhelmy hat seine Gleichung durch den Versuch geprüft. Indem er eine Reihe zusammengehöriger Werte von x und ϑ beobachtete, wobei x aus den im Polarisationsapparat gemessenen Drehungswinkeln berechnet wurde, erhielt er folgende Tabelle.

ϑ	Drehungswinkel	$\log.\frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta}\log.\frac{A}{A-x}$
0	46·75	—	—
15	43·75	0·0204	0·001360
30	41·00	0·0399	0·001330
45	38·25	0·0605	0·001344
60	35·75	0·0799	0·001332
75	33·25	0·1003	0·001337
90	30·75	0·1217	0·001352
105	28·25	0·1441	0·001371
120	26·00	0·1655	0·001379

ϑ	Drehungswinkel	$\log. \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta}\log. \frac{A}{A-x}$
150	22·00	0·1981	0·001321
180	18·25	0·2480	0·001378
210	15·00	0·2880	0·001371
240	11·50	0·3358	0·001399
270	8·25	0·3851	0·001425
330	2·75	0·4843	0·001465
390	— 1·75	0·5842	0·001499
450	— 4·50	0·6611	0·001471
510	— 7·00	0·7447	0·001463
570	— 8·75	0·8142	0·001431
630	— 10·00	0·8735	0·001386
∞	— 18·70	—	—

Der Drehungswinkel für die Zeit $\vartheta = o$ ist der der ursprünglichen Zuckerlösung, der zur Zeit $\vartheta = \infty$ der Drehungswinkel derselben Zuckerlösung nach vollständiger Inversion. Da die Zuckermenge dem Drehungswinkel proportional ist, so ist $A = 46 \cdot 75 + 18 \cdot 70 = 65 \cdot 45$, und x gleich 46·75 minus dem jeweilig beobachteten Drehungswinkel zu setzen. Ich habe die im Original nicht vollständig durchgeführte Berechnung des Ausdruckes $\log. \frac{A}{A-x}$ angeführt, wobei ich mich statt der natürlichen Logarithmen Briggischer bedient habe, da beide proportional sind und es hier nur auf die Verhältnisse ankommt. Die letzte Spalte zeigt die Grösse $C = \frac{1}{\vartheta} \log. \frac{A}{A-x}$, welche der Theorie nach konstant sein soll. Die Forderung findet sich annähernd erfüllt; das Anwachsen der Werte bis $\vartheta = 390$ und ihre Abnahme darüber hinaus erklärt sich völlig aus der wechselnden Temperatur, welcher die Lösung ausgesetzt war. Diese betrug anfangs 15°5, war bei $\vartheta = 360$ auf 18° gestiegen und nahm schliesslich wieder bis auf 14°5 ab.

Später sind ähnliche Versuche von Fleury[1]) mit gleichem Resultat ausgeführt worden, und in neuerer Zeit habe ich[2]) eine grosse Zahl derartiger Bestimmungen zu anderen Zwecken gemacht, welche alle das gleiche ergaben.

3. **Weitere Fälle.** Es fragt sich nun, ob das für den Rohrzucker gefundene Ergebnis, wie Wilhelmy annahm, eine allgemeine Bedeutung hat. Der Versuch hat diese Frage in bejahendem Sinne entschieden. Wo immer ein dem geschilderten ähnlicher Vorgang verläuft,

---

[1]) A. ch. ph. (5) 7, 381. 1876.

[2]) J. pr. Ch. (2) 29, 385. 1884.

indem ein einziger bestimmter Stoff zeitliche Änderungen erfährt, wobei die äusseren Umstände, zunächst die Temperatur, und namentlich auch die homogene Beschaffenheit des Mittels, in welchem der Vorgang vor sich geht, unverändert bleiben, gilt dasselbe logarithmische Gesetz. Von Bestätigungen dafür seien die folgenden angeführt.

Chlorwasser verwandelt sich unter dem Einflusse des Lichtes in Chlorwasserstoff und Sauerstoff. Die Geschwindigkeit des Vorganges ist proportional der jeweilig vorhandenen freien Chlormenge, wie das C. Wittwer gezeigt hat. Die Zahlenbeispiele dafür sind bereits an einem früheren Orte (S. 409) aufgeführt.

Harcourt und Esson zeigten 1865,[1]) dass auch ganz andere Vorgänge demselben Gesetz folgen. Wenn übermangansaures Kali mit einem grossen Überschuss von Oxalsäure reduziert wird, so verschwindet es gleichfalls der logarithmischen Formel gemäss. Die nachfolgende Tabelle bezieht sich auf ein Gemenge von $K Mn O^4 + 7 Mn SO^4 + 54 C^2 O^4 H^2$, in viel Wasser gelöst; die Temperatur war 16^0 C.

ϑ (Minuten)	x	$\log. \frac{A}{A - x}$	C
0	0	—	—
2	5·2	0·0232	0·0116
5	12·1	0·0560	0·0112
8	18·7	0·0899	0·0112
11	25·1	0·1255	0·0114
14	31·3	0·1630	0·0116
17	36·0	0·1938	0·0115
27	50·7	0·3072	0·0114
31	56·0	0·3565	0·0115
35	60·9	0·3979	0·0114
44	68·4	0·5003	0·0114
47	71·7	0·5482	0·0117
53	75·8	0·6162	0·0116
61	79·8	0·6946	0·0114
68	83·0	0·7696	0·0113
∞	100.0	—	—

Die Einheit von x ist von den Autoren so gewählt, dass $A = 100$ ist; auch hier sind von mir zur Berechnung[2]) Briggsche Logarithmen statt der natürlichen benutzt worden. Die Übereinstimmung der Konstanten C ist befriedigend.

Ähnliche Ergebnisse gab die von denselben Autoren später[3]) durch-

[1]) Phil. trans. 1866, 193.

[2]) Die Autoren geben zum Vergleich berechnete Werte von $y = A - x$; ich habe es vorgezogen, die Konstante C zu berechnen.

[3]) Phil. trans. 1867, 117.

geführte Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffhyperoxyd und Jodwasserstoff

$$H^2O^2 + 2\,HJ = 2\,H^2O + 2\,J.$$

Statt der genannten Reagentien kam ein Gemenge von Natriumhyperoxyd, Schwefelsäure und Jodkalium zur Verwendung, wobei die Versuche so geführt wurden, dass je eine kleine gleiche Menge von unterschwefligsaurem Natron folgeweise zu derselben Lösung gefügt und die Zeit bestimmt wurde, bis das durch etwas Stärke sichtbar gemachte Auftreten von freiem Jod den stattgehabten Umsatz erkennen liess.

Die nachstehende Tabelle lässt trotz dieser verwickelten Verhältnisse die Giltigkeit des logarithmischen Gesetzes erkennen.

ϑ	x	$\log. \frac{A}{A-x}$	C
4·57	1	0·0213	0·00466
9·37	2	0·0437	0·00466
14·50	3	0·0672	0·00464
19·87	4	0·0921	0·00464
25·57	5	0·1185	0·00464
31·68	6	0·1467	0·00463
38·20	7	0·1768	0·00463
45·23	8	0·2091	0·00462
52·82	9	0·2441	0·00462
61·12	10	0·2820	0·00461
70·15	11	0·3257	0·00464
80·08	12	0·3699	0·00462
91·27	13	0·4207	0·00461
103·88	14	0·4789	0·00462
118·50	15	0·5463	0·00462
135·85	16	0·6260	0·00461
157·00	17	0·7235	0·00461
184·53	18	0·8508	0·00461
223·45	19	1·0297	0·00461
291·18	20	1·3412	0·00461
∞	20·95	—	—

In einer Reihe anderer Versuche, die unter anderen Mengen- und Temperaturverhältnissen angestellt wurden, bewährte sich überall dasselbe Gesetz, indem nur die Konstante C verschiedene Werte annahm. Wesentlich ist dabei allerdings, dass Jodwasserstoff, resp. Jodkalium, stets in reichlichem Überschusse vorhanden ist; die Bedingung war stets erfüllt.

Die theoretischen Betrachtungen, welche Esson an diese Ergebnisse knüpft, werden später Erwähnung finden.

4. **Katalyse des Methylacetats.** Wässerige Lösungen von Methylacetat zerfallen, sich selbst überlassen, sehr langsam in Methylalkohol und Essigsäure. Setzt man eine kleine Menge einer anderen Säure hinzu, so wird der Vorgang sehr beschleunigt und erfolgt der logarithmischen Gleichung gemäss. Ich habe zu anderen Zwecken eine grössere Anzahl derartiger Reaktionen untersucht,[1]) und stets einen sehr genauen Anschluss an die Erfahrung gefunden.

Man kann die Menge des zersetzten Esters in jedem Augenblicke leicht durch Titrieren mit Barytwasser erfahren. Es wurden z. B. 10 Cc normaler Salzsäure (36·46 g im Liter) mit 1 Cc Methylacetat versetzt und mit Wasser auf 15 Cc verdünnt. Unmittelbar nach der Bereitung wurde zur Neutralisation von 1 Cc des Gemisches 13·33 Cc verdünntes Barytwasser verbraucht, die der freien Salzsäure entsprechen. Nach 14 Minuten wurden 14·25 Cc, also 0·92 mehr verbraucht, nach 34 Minuten 15·47, also 2·14 Cc mehr und so fort. Nach sehr langer Zeit war der Verbrauch 27·44, also 14·11 Cc mehr. Diese 14·11 Cc sind das Mass der gesammten zersetzbaren Menge des Methylacetats; man kann also die Grösse A = 14·11 setzen, während die Zahlen 0·92, 2·14 u. s. w. die x-Werte darstellen. In der folgenden Tabelle finden sich die Messungen zusammengestellt:

ϑ	x	$\log. \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta} \cdot \log. \frac{A}{A-x}$
14	0·92	0·0292	0·00209
34	2·14	0·0716	0·00211
59	3·52	0·1249	0·00212
89	4·91	0·1858	0·00209
119	6·15	0·2487	0·00209
159	7·59	0·3354	0·00211
199	8·82	0·4260	0·00214
239	9·77	0·5129	0·00214
299	10·88	0·6402	0·00214
399	12·13	0·8539	0·00214
539	13·09	1·1427	0·00213
∞	14·11	—	0·002118

Die erste Spalte enthält unter ϑ die Zeit, die zweite die Menge x des zersetzten Esters (ausgedrückt in Cc Barytwasser), die dritte den Wert des Ausdruckes $\log. \frac{A}{A-x}$ und die vierte den Quotienten dieses durch die Zeit, welcher der Theorie nach konstant sein soll. Wie man sieht ist diese Forderung mit grosser Annäherung erfüllt.

[1]) J. pr. Ch. 28, 449. 1883.

Von weiteren Beispielen gebe ich zunächst eine Reihe, die mit einer zehnfach geringeren Salzsäuremenge ausgeführt wurde.

ϑ	x	$\log. \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta} \log. \frac{A}{A-x}$
300	2·00	0·0669	0·000223
600	3·70	0·1337	0·000221
900	5·13	0·1986	0·000221
1440	7·23	0·3161	0·000220
1620	7·91	0·3625	0·000224
1920	8·74	0·4260	0·000222
2100	9·26	0·4711	0·000224
2880	10·87	0·6536	0·000227
3540	11·78	0·8041	0·000227
4320	12·46	0·9666	0·000224
∞	13·98	—	0·0002233

Der früher gemachten Bemerkung von Wenzel (S. 615) entsprechend ist die Geschwindigkeitskonstante bei der zehnfachen Verdünnung auf etwa ein Zehntel ihres früheren Wertes herabgegangen. Die genauere Untersuchung der hieran sich knüpfenden Fragen wird an späterer Stelle vorgenommen werden.

Als Beispiel für die Wirkung anderer Säuren sei noch eine Reihe mit 10 Cc normaler Monochloressigsäure, die nach Zusatz von 1 Cc Methylacetat auf 15 Cc verdünnt wurden, angeführt. Es ergab sich:

ϑ	x	$\log. \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta} \cdot \log. \frac{A}{A-x}$
1571	4·22	0·1599	0·0001017
3206	7·39	0·3363	0·0001049
3300	7·48	0·3429	0·0001038
3424	7·73	0·3605	0·0001053
4313	8·78	0·4449	0·0001031
4740	9·28	0·4908	0·0001035
5775	10·30	0·6055	0·0001049
6187	10·48	0·6289	0·0001017
∞	13·70	—	0·0001036

Die Konstante ist etwa 20mal kleiner, als die mit der äquivalenten Menge Salzsäure gefundene. Über ihre Beziehungen zu den Eigenschaften der Säuren wird weiter unten Mitteilung gemacht werden.

5. **Versuche von van't Hoff.**[1]) Beim Kochen mit Wasser geht die aus Fumarsäure und Brom entstehende Bibrombernsteinsäure in Brommaleïnsäure und Bromwasserstoffsäure über,

[1]) Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884. S. 14.

$$C^4 H^4 O^4 Br^2 = C^4 H^3 O^4 Br + H Br;$$

dabei vermehrt sich der Titer der Säure im Verhältnis 2:3. Die ursprüngliche Lösung brauchte 10·21 Cc Barytwasser, die vollständig zersetzte 15·32 Cc, und die Überschüsse der zur Zeit ϑ gefundenen Mengen über 10·21 stellen die Grösse x dar, während 15·32 — 10·21 = 5·11 für A einzuführen ist. Es wurde gefunden:

ϑ (Minuten)	Titer	x	$\log.\frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta}\cdot\log.\frac{A}{A-x}$
0	10·21	0·00	—	—
2	10·53	0·32	0·0281	0·0141
4	10·79	0·58	0·0524	0·0131
6	11·05	0·84	0·0776	0·0129
8	11·25	1·04	0·0988	0·0124
10	11·55	1·34	0·1320	0·0132
13	11·94	1·73	0·1795	0·0138
16	12·29	2·08	0·2269	0·0142
19	12·53	2·31	0·2612	0·0138
22	12·84	2·63	0·3116	0·0143
26	13·03	2·82	0·3487	0·0134
30	13·30	3·09	0·4027	0·0135
34	13·57	3·36	0·4647	0·0137
39	13·71	3·50	0·5009	0·0129
45	14·05	3·84	0·6038	0·0135
52	14·32	4·11	0·7077	0·0137
60	14·52	4·31	0·8041	0·0135
71	14·69	4·48	0·9066	0·0128
90	15·03	4·82	1·2441	0·0138

Die letzte Reihe beweist wieder durch ihre Konstanz die Richtigkeit der angewandten Gleichung.

Eine zweite Versuchsreihe desselben Autors bezieht sich auf die Umwandlung der Monochloressigsäure in Glycolsäure nach der Formel

$$CH^2 Cl.COOH + H^2 O = CH^2 (OH).COOH + H Cl.$$

Die Reaktion erfordert allerdings zwei verschiedene Stoffe; unter den Versuchsumständen aber, in verdünnter wässeriger Lösung, ist der eine Bestandteil, das Wasser, in so reichlicher Menge vorhanden, dass man die Änderungen, welche seine Menge erfährt, vernachlässigen kann.

Durch den Vorgang nimmt die Acidität der Flüssigkeit im Verhältnis 1:2 zu. Bei einem Versuch war der ursprüngliche Titer 12·9; da derselbe sich durch die Zersetzung verdoppelt, so ist gleichfalls A = 12·9 zu setzen. Die Temperatur war 100°, das übrige sagt die Tabelle.

ϑ (Stunden)	Titer	x	$\frac{1}{\vartheta} \log. \frac{A}{A-x}$
0	12·9	0·0	0·000158
2	13·45	0·55	0·000195
3	13·9	1·0	0·000192
4	14·2	1·3	0·000170
6	14·6	1·7	0·000184
10	15·8	2·9	0·000176
13	16·4	3·5	0·000173
19	17·6	4·7	0·000165
25	18·5	5·6	0·000187
34·5	20·5	7·6	0·000155
43	20·65	7·65	0·000159
48	21·3	8·4	

Auch hier schwanken die Zahlen der letzten Kolumne unregelmässig um einen Mittelwert.

6. **Anfängliche Störungen.** Der Augenblick, in welchem eine chemische Reaktion beginnt, ist gewöhnlich nicht scharf zu definieren, da das Zusammenbringen der erforderlichen Stoffe und ihre Vermischung zu einem gleichförmigen Ganzen Zeit erfordert. Auch treten hierbei häufig Wärmetönungen auf, welche bei der grossen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Temperatur gleichfalls erhebliche Fehler verursachen können. Diese Umstände sind um so störender, je grösser die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Daher ist es häufig nicht zweckmässig, wie der Einfachheit wegen bisher angenommen wurde, die Zählung mit dem Augenblicke der Vermischung zu beginnen, sondern man thut besser daran, als Ausgangspunkt einen Moment zu wählen, in welchem die erwähnten Störungen sich schon ausgeglichen haben. Die Rechnung bleibt genau dieselbe wie früher, da bei der Integration der für jeden beliebigen Augenblick giltigen Differenzialgleichung nur die Bedingung eingeführt wurde, dass x und ϑ gleichzeitig Null sind. Rechnet man beide von einem beliebigen Paar zusammengehöriger Werte von x und ϑ ab, so erhält man für die Konstante C unverändert dieselben Werte. Es ist somit theoretisch einerlei, ob man von dem Zustande im Moment der Mischung ausgeht, oder von dem Zustande, wie er durch die erste Beobachtung von x definiert ist; praktisch hat aber das letzte Verfahren den Vorteil, dass auf diesem Wege sich die Unsicherheit über die Vorgänge in den ersten Augenblicken der Mischung vollständig eleminieren lässt.

In der auf Seite 622 oben gegebenen Tabelle z. B. soll die dort mit 300 bezeichnete Zeit zum Anfangspunkt gewählt werden. Die Zeiten

sind dann um 300 und die Grössen x um 2·00 zu vermindern, wodurch die folgende Tabelle entsteht.

ϑ	x	$\log. \frac{A}{A-x}$	konst.
300	1·79	0·0665	0·000223
600	3·13	0·1315	0·000219
1140	5·23	0·2493	0·000218
1320	5·91	0·2952	0·000224
1620	6·74	0·3591	0·000222
1800	7·26	0·4045	0·000225
2580	8·87	0·5850	0·000227
3240	9·78	0·7352	0·000227
4020	10·46	0·8996	0·000224
∞	11·98	—	0·0002232

Der Mittelwert der Konstanten ist von dem früher gefundenen 0·0002233 nicht verschieden.

Auf gleicher Grundlage kann man auch, wenn dazu ein Bedürfnis vorhanden ist, die Reaktionskonstante für jedes beliebige Intervall zwischen zwei Messungen bestimmen. Man hat die Integration (S. 617) dann für zwei Paar zusammengehörige Werte, $x_1\,\vartheta_1$ und $x_2\,\vartheta_2$ auszuführen, wobei sich ergiebt:

$$l\frac{A-x_1}{A-x_2} = C(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Die Grösse A ist wieder die Menge umsetzbaren Stoffes zur Zeit $\vartheta = o$.

Diese Rechnung kann dazu dienen, Störungen, welche während des Vorganges eintraten, zu erkennen; zur Bestimmung des Wertes der Konstanten C dient am besten die oben geübte Rechnungsweise.

7. **Allgemeines.** Aus den vorstehend mitgeteilten Versuchsergebnissen ergiebt sich allgemein, dass unabhängig von der Natur der chemischen Reaktion, ihr Verlauf durch ein ganz bestimmtes Gesetz geregelt ist, welches seiner Form nach mit dem für die Wärmeleitung und Diffusion giltigen übereinstimmt. Von den Stoffen, an welchen die Reaktion stattfindet, sowie von der Temperatur, und den anderen Umständen hängt nur eine Konstante ab; durch diese ist der zeitliche Verlauf des Vorganges endgültig bestimmt.

Die Voraussetzung, aus welcher das Gesetz zuerst von Wilhelmy abgeleitet wurde, ist, dass die Wirkung in jedem Augenblicke proportional der Menge des aktiven Stoffes ist. Diese Annahme stimmt mit allen entsprechenden Annahmen über Wirkungen anderer

Art, wie die Gravitation, die elektrostatische, elektrodynamische und magnetische Anziehung und Abstossung, überein, und hat schon dadurch eine innere Wahrscheinlichkeit; durch die Erfahrung wird sie ausserdem, wie eben gezeigt wurde, allgemein bestätigt.

Indessen ist die Giltigkeit des Gesetzes an eine Reihe von Bedingungen geknüpft. Zunächst gilt es für homogene Systeme, an welchen keine Trennungsflächen vorkommen. Die Abänderungen, welche es bei heterogenen Systemen erleidet, werden später besprochen werden.

Ferner ist eine notwendige Voraussetzung die, dass nur ein Stoff die Umwandlung erleidet, oder, dass nur die Umwandlung eines Stoffes in Betracht kommt. Der letztere Fall tritt ein, wenn zwar mehrere Stoffe notwendig sind, aber bis auf einen in so grosser Menge vorhanden sind, dass die Änderung ihrer Menge durch den chemischen Vorgang nicht ins Gewicht fällt. In diese Kategorie gehören die meisten der besprochenen Vorgänge, wenn nicht alle.[1] Es kommt also nicht auf die Anzahl der zur Reaktion erforderlichen Molekeln an, sondern nur auf die Änderungen der wirkenden Stoffmengen während der Reaktion. Ich betone dies besonders, weil von van't Hoff in einer sehr verdienstvollen Schrift[2] der Thatbestand durch die Einführung des Begriffes der „uni-, bi-, trimolekularen" Reaktionen verdunkelt wird. Der Autor ist thatsächlich genötigt, in vielen Fällen die eingeführten Begriffe wieder aufzugeben, um den Beobachtungen gerecht zu werden. Wenn man aber findet, dass theoretisch bi- und trimolekulare Reaktionen nach den Gesetzen der unimolekularen verlaufen,[3] so muss man eben schliessen, dass die eingeführten Distinktionen das Wesen der Sache nicht getroffen haben und muss sie aufgeben.

8. **Reaktionen zweiter Ordnung.** Die eben entwickelte Gleichung für den chemischen Vorgang gilt nur, wenn die Änderung der wirksamen Menge einen einzigen Stoff betrifft. Häufig sind aber zum Zustandekommen einer Reaktion mehrere Stoffe erforderlich, deren Menge, wenn sie begrenzt ist, auf den Gang derselben einen bestimmenden Einfluss ausübt.

Die Grundlagen bleiben auch für diesen verwickelteren Fall unverändert; die Reaktionsgeschwindigkeit wird proportional der wirksamen

---

[1]) Auch die Umwandlung der Bibrombernsteinsäure in Brommaleïnsäure und Bromwasserstoffsäure gehört wahrscheinlich hierher, da sie wohl in zwei Phasen: $C^4 H^4 O^4 Br^2 + H^2 O = C^4 H^4 O^4 Br (OH) + H Br$ und $C^4 H^4 O^4 Br (OH) = C^4 H^3 O^4 Br + H^2 O$ erfolgt.

[2]) Etudes de dynamique chim. Amsterdam 1884. S. 7.

[3]) ib. S. 28.

Masse jedes einzelnen Stoffes anzusetzen sein. Da sie jedesmal gleich Null wird, wenn die Menge eines wirksamen Stoffes Null ist, so ist die Funktion, welche die Reaktionsgeschwindigkeit ausdrückt, durch das Produkt der auf einander wirkenden Massen gegeben. Auch diese Annahme stimmt ihrer Form nach mit dem Gesetz aller anderen Wechselwirkung in der Natur überein.

Die Gleichung, welche für zwei aufeinander wirkende Stoffe den Reaktionsverlauf ausdrückt, wird also von der Form sein:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)(B - x).$$

Darin stellen A und B die ursprünglich vorhandenen Mengen der wirksamen Stoffe und x den zur Zeit ϑ umgewandelten Anteil derselben vor. Damit man die Änderungen beider Stoffmengen durch dieselbe Veränderliche x ausdrücken kann, muss man diese nicht durch gewöhnliches Gewichtsmass, sondern durch solche Gewichte messen, welche im Verhältnis der chemischen Äquivalenz in Bezug auf die fragliche Reaktion stehen. Am besten benutzt man als Einheiten die in Grammen ausgedrückten Äquivalent-, resp. Molekulargewichte. So wird in Zukunft stets gerechnet werden; die Menge 0·5 Chlorwasserstoff z. B. ist gleich 18·23 g.

Unter diesen Bedingungen kann man sagen, dass bei jedem chemischen Vorgang gleichzeitig stets gleiche Mengen der wirkenden Stoffe verschwinden, und die Grösse x wird nicht nur das Mass dieser sondern auch das Mass des entstandenen Produktes sein, so dass sie den Zustand des ganzen Systems eindeutig bestimmt. A und B sind selbstverständlich in denselben Einheiten zu messen.

Die Integration der obigen Gleichung nimmt etwas verschiedenen Verlauf, je nachdem über die Grössen A und B verschieden verfügt wird. Im einfachsten Falle, wo beide in Wechselwirkung tretenden Stoffe äquivalent sind, haben wir $A = B$; die Gleichung wird

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)^2$$

und integriert

$$\frac{1}{A - x} = C\vartheta + \text{konst.}$$

Bestimmt man wieder die Konstante so, dass x und ϑ gleichzeitig Null sind, so folgt

$$\frac{x}{A - x} = AC\vartheta.$$

Diese Gleichung hat eine ziemlich verwickelte Geschichte. Zuerst findet sie sich (wenn auch in undurchsichtigerer Gestalt) von Berthelot[1]) auf die Bildung der Ester aus äquivalenten Mengen Säure und Alkohol angewendet. Wir werden später sehen, dass gerade für diesen Fall ein anderer, verwickelterer Ausdruck Platz greift, so dass die Gleichung zum ersten Male für einen Fall aufgestellt ist, auf welchen sie keine Anwendung findet.

In sehr vollendeter Weise haben dann Harcourt und Esson[2]) die Gesetze des Verlaufes chemischer Vorgänge dargestellt, wobei dem erstgenannten der experimentelle, dem zweiten der theoretische Teil der Untersuchung zufiel.

Die Autoren setzen gleichfalls, wie Wilhelmy, die Geschwindigkeit des chemischen Vorganges der Menge umwandlungsfähigen Stoffes proportional, und gelangen, wenn nur ein solcher vorhanden ist, zu derselben logarithmischen Gleichung, wie jener. Für den Fall, dass die Veränderlichkeit der Menge zweier Stoffe in Betracht kommt, stellen sie die S. 627 gegebene Formel auf, und zwar in richtiger Anwendung. Dieselbe Gleichung findet sich unabhängig und fast gleichzeitig von C. M. Guldberg und P. Waage entwickelt,[3]) und ist dann später von zahlreichen anderen Autoren angewendet worden.

9. **Anwendungen.** Es hat ziemlich lange gedauert, bis ein zulängliches Beispiel einer Reaktion zweiter Ordnung gefunden wurde. Die ältesten, von Berthelot herrührenden und von ihm in diesem Sinne berechneten Versuche gehorchen einer anderen Formel, und Harcourt und Esson haben sich vergeblich bemüht, den typischen Fall mit äquivalenten Mengen Oxalsäure und Kaliumpermanganat zu realisieren; die Abscheidung von Mangansuperoxyd störte jedesmal den regelmässigen Verlauf. Ebensowenig hatten Guldberg und Waage einen derartigen Fall zur Verfügung.

Erst J. J. Hood[4]) fand einen solchen in der Wechselwirkung zwischen Kaliumchlorat und Ferrosulfat in saurer Lösung. Die Reaktion erfolgt nach dem Schema

$$KClO^3 + 6FeO = KCl + 3Fe^2O^3$$

und die Menge des zur Zeit ϑ noch als Oxydul vorhandenen Eisenoxydulsalzes x wurde durch Titrieren mit Kaliumpermanganat gemessen.

Folgende Tabelle giebt die ersten von Hood erhaltenen Resultate:

---

[1]) A. ch. ph. (3) 66, 110. 1862. [2]) Phil. trans. 1866, 216.

[3]) Etudes sur les affinités chimiques, 10. Christiania 1867.

[4]) Phil. Mag. (5) 6, 371. 1878.

ϑ	x	$\frac{x}{A-x}$	A C
20	1·30	0·149	0·00745
40	2·33	0·304	0·00760
63	3·20	0·470	0·00745
106	4·43	0·795	0·00750
142·4	5·13	1·054	0·00740
170	5·57	1·258	0·00738
217	6·18	1·619	0·00745
248·5	6·50	1·859	0·00748
279	6·74	2·070	0·00741
309·5	6·99	2·324	0·00750
342	7·16	2·523	0·00737
406	7·51	3·020	0·00743
520·5	7·94	3·858	0·00741
628	8·20	4·560	0·00726
639	8·23	4·638	0·00725
∞	10·00		

Die Grösse $A\,C = \frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{x}{A - x}$ findet sich der Theorie gemäss, konstant. Nur gegen Schluss der Versuche, wo der Wert der Funktion wegen der Kleinheit von $A - x$ schon unsicher zu berechnen ist, zeigen sich kleine Abweichungen.

Hood hat dieselbe Reaktion unter mannigfaltigen Versuchsumständen geprüft und immer der Theorie gemäss gefunden.

Ausser den von Hood gegebenen Beispielen sind inzwischen noch andere untersucht worden. So hat R. Warder[1]) wässerige Lösungen von Äthylacetat mit äquivalenten Mengen Natron versetzt und von Zeit zu Zeit Proben des Gemenges mit verdünnter Säure titriert. Die zugesetzte Natronmenge würde bei jedem Versuch 16·00 Cc Säure verbraucht haben. Da sie aber Essigsäure abspaltete, und sich mit derselben sättigte, waren zunehmend geringere Säuremengen erforderlich, welche unter s angeführt sind; daneben sind die Grössen $x = 16{\cdot}00 - s$ verzeichnet. Die weiteren Kolumnen der Tabelle enthalten die Werte $\frac{x}{A - x}$ und $\frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{x}{(A - x)} = A\,C$.

ϑ (Minuten)	s	x	$\frac{x}{A-x}$	A C
5	10·24	5·76	0·563	0·113
15	6·13	9·87	1·601	0·107
25	4·32	11·68	2·705	0·108

[1]) B. B. 14, 1361. 1881. Ausführlicher Americ. Chem. Journ. 3, Nr. 5. 1882.

ϑ (Minuten)	s	x	$\frac{x}{A-x}$	A C
35	3·41	12·59	3·69	0·106
55	2·31	13·69	5·94	0·108
120	1·10	14·90	13·55	0·113

Ein weiteres Beispiel sei einer Untersuchung entnommen, welche ich über die Umwandlung des Acetamids durch Säuren[1]) ausgeführt habe. Die Reaktion erfolgt nach dem Schema:

$$CH^3\,CO\,NH^2 + A\,H + H^2\,O = A\,N\,H^4 + CH^3.COOH$$

wo A das Radikal irgend einer Säure, und A H diese selbst darstellt. Die freiwerdende Essigsäure ist unter den Versuchsbedingungen ohne Einfluss. Es folgt eine Tabelle über die Wirkung der Trichloressigsäure bei 65°. Die Zahlen sind Cbcm Stickstoff, A hat den Wert 26·80:

ϑ (Minuten)	x	$\frac{x}{A-x}$	A C
15	3·13	0·132	0·0088
30	5·52	0·260	0·0087
45	7·61	0·397	0·0088
60	9·23	0·525	0·0088
90	12·01	0·811	0·0090
120	13·82	1·065	0·0089
150	15·51	1·375	0·0092
180	16·59	1·623	0·0090
240	18·33	2·169	0·0090

Wieder zeigt sich eine genügende Konstanz der Grösse A C.

Endlich soll noch eine von Schwab ausgeführte und von van't Hoff[2]) mitgeteilte Versuchsreihe Platz finden. Sie bezieht sich auf die Umwandlung von monochloressigsaurem in glycolsaures Natron durch eine äquivalente Natronmenge und erfolgt nach dem Schema:

$$CH^2\,Cl.COO\,Na + NaOH = CH^2\,OH.COO\,Na + Na\,Cl.$$

Die Bestimmung der umgewandelten Menge lässt sich auf die Abnahme der alkalischen Reaktion der Lösung begründen.

ϑ	x	$\frac{x}{A-x}$	C A
9	0·80	0·0568	0·00631
19	1·60	0·1204	0·00633
29	2·15	0·1608	0·00555
59	3·75	0·3365	0·00571

[1]) J. pr. Ch. 27, 1. 1883.

[2]) Et. de dyn. chim. 20.

ϑ	x	$\frac{x}{A-x}$	C A
89	4·90	0·4900	0·00551
119	5·95	0·6648	0·00559
149	6·90	0·8625	0·00579
179	7·60	1·041	0·00582
254	8·95	1·505	0·00592
314	9·75	1·895	0·00603
374	10·35	2·275	0·00608
∞	14·90	—	—

Die ersten Werte fallen zu hoch aus, weil die Neutralisationswärme bei der Herstellung des Gemenges von Monochloressigsäure und Natron die Reaktion beschleunigt.

10. **Nichtäquivalente Mengen.** Wenn A und B verschieden sind, so giebt die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d\,x}{d\,\vartheta} = C\,(A - x)\,(B - x)$$

das Integral

$$l\,\frac{B\,(A - x)}{A\,(B - x)} = (A - B)\,C\,\vartheta$$

wo l wieder den natürlichen Logarithmus bedeutet.

Versuche zum Nachweis dieser Beziehung sind gleichfalls von Hood[1]) gemacht worden, indem er die Reaktion zwischen chlorsaurem Kali und Eisensulfat bei anderen als den äquivalenten Verhältnissen vor sich gehen liess. Bedeutet A die Menge des ersten, B die des zweiten Salzes, so ist in der nachfolgenden Reihe $2\,B = A$, d. h. chlorsaures Kali war doppelt so viel vorhanden, als zur Reaktion erforderlich war. In der Gleichung ist also $2\,B = A$ zu setzen, und es wird

$$l\,\frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} = A\,C\,\vartheta$$

A hat den Wert 9·45.

ϑ	A — x	$\log.\frac{A - \frac{x}{2}}{A - x}$	A C
30·5	7·30	0·0599	0·001965
55	5·98	0·1115	0·002027
89	4·74	0·1755	0·001970
112·2	4·06	0·2214	0·001973
143·2	3·30	0·2863	0·002000

[1]) Phil. Mag. (5) 6, 378. 1878.

ϑ	$A - x$	$\log. \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x}$	A C
180·5	2·63	0·3600	0·001996
206·8	2·30	0·4077	0·001983
237·5	1·93	0·4095	0·001978
272	1·58	0·5432	0·001998
336·3	1·14	0·6674	0·001986
360	0·98	0·7265	0·002020

Bei der Rechnung sind wieder Briggsche Logarithmen statt der natürlichen benutzt worden. Die Konstante A C schwankt unregelmässig um ihren Mittelwert; die Gleichung drückt also den Vorgang vollständig aus.

Eine ähnliche Reihe, in welcher $B = 4\,A$ ist, lasse ich noch folgen. Die Gleichung wird

$$l \frac{A - \frac{x}{4}}{A - x} = 3\,A\,C\,\vartheta.$$

ϑ	$A - x$	$\log. \frac{A - \frac{x}{4}}{A - x}$	3 A C
0	9·75	—	—
24	7·20	0·1022	0·00426
50·3	5·23	0·2170	0·00431
81·8	3·73	0·3437	0·00420
106	2·86	0·4482	0·00423
139·3	2·06	0·5799	0·00416
172·8	1·46	0·7210	0·00418
199·5	1·15	0·8201	0·00411
231	0·85	0·9474	0·00411

Auch hier bewährt sich die Formel.

Eine Reihe weiterer Messungen Hoods übergehe ich, ebenso einige Messungen von Reicher, da sie für den vorliegenden Zweck nichts neues lehren.

11. **Grenzfälle.** Lässt man A sehr gross gegen B werden, $A = n\,B$, so geht die Gleichung

$$l \frac{A - \frac{x}{n}}{A - x} = A\,(n - 1)\,C\,\vartheta$$

über in

$$l \frac{A}{A - x} = A\,(n - 1)\,C\,\vartheta.$$

Die linke Seite stimmt mit der Formel für die Reaktionen erster Ordnung überein. Die rechte Seite scheint unbegrenzt grosse Werte anzunehmen. Dies gilt indessen nur unter der bisher festgehaltenen Voraussetzung, dass die Vermehrung von A ohne Änderung des Gesamtvolums erfolgt, da die wirkenden Mengen nach der Definition auf die Volumeinheit bezogen werden. Lässt man dagegen das Volum in demselben Masse, wie A wachsen, indem man z. B. wachsende Mengen einer und derselben Lösung des Stoffes A hinzufügt, so wird durch die Volumvergrösserung in demselben Masse die Reaktionsgeschwindigkeit wieder kleiner. Dann erhält der Faktor vor $C\vartheta$ auf der rechten Seite den Wert $\frac{n-1}{n+1}$, und der Grenzwert dieses Verhältnisses ist bei grossem n Eins. Alsdann stimmt die Gleichung vollständig mit der für Reaktionen erster Ordnung gegebenen. Dies zeigt besonders anschaulich, dass es für den Verlauf des Vorganges nicht auf die Zahl der erforderlichen Molekeln ankommt, wie van't Hoff will, sondern nur auf die Änderung der wirksamen Mengen.

Ist dagegen der Unterschied zwischen A und B klein, so nähert sich der Gang der Reaktion dem durch die Gleichung auf S. 627 dargestellten. Die Berechnung nach der logarithmischen Formel wird dann sehr ungenau, da alle Konstanten mit dem kleinen Unterschied $A - B$ multipliziert werden, in welchem sich die unvermeidlichen Messungsfehler von A und B anhäufen. Alsdann wird es vorteilhaft, die ursprüngliche Gleichung in etwas anderer Form zu entwickeln. Wenn A von B nur wenig verschieden ist, setzt man $B = A - e$; die Integralgleichung lautet:

$$l\frac{(A-e)(A-x)}{A(A-e-x)} = e\,C\,\vartheta$$

und lässt sich umformen in

$$l\left(1 + \frac{e\,x}{A(A-e-x)}\right) = e\,C\,\vartheta.$$

Entwickelt man den Logarithmus nach der Formel $l(1+\delta) = \delta - \frac{\delta^2}{2} + \frac{\delta^3}{3} - \ldots$, indem man beim zweiten Gliede stehen bleibt, so folgt nach Ersetzung von $A - e$ durch B

$$\frac{x}{B-x}\left(1 - \frac{1}{2}\,\frac{e\,x}{A(B-x)}\right) = A\,C\,\vartheta.$$

Die Gleichung hat die Form, welche dem Falle $A = B$ zukommt, verbunden mit einem Korrektionsgliede. Für $e = o$ geht sie, wie natürlich, vollständig in jenen Ausdruck über.

12. **Chemische Vorgänge höherer Ordnung.** Wenn beim Verlauf eines chemischen Vorganges drei oder mehr Stoffe Veränderungen ihrer Mengen in der Art erfahren, dass diese in Rechnung gebracht werden müssen, so gelten ganz ähnliche Gleichungen, wie die vorstehend entwickelten. Seien zunächst drei Stoffe in Betracht zu ziehen, so haben wir

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)(B - x)(C - x).$$

Wenn alle drei Mengen äquivalent, also $A = B = C$ ist, so giebt die Integration

$$\frac{-2Ax - x^2}{2(A - x)^2} = A^2 C \vartheta.$$

Sind A, B und C verschieden, so werden die Gleichungen viel verwickelter. Ich führe die entsprechenden Rechnungen nicht vor, weil bisher keine Beispiele für derartige Vorgänge bekannt geworden sind. Aus dem gleichen Grunde unterlasse ich, die Gleichungen für Vorgänge vierter und höherer Ordnung aufzustellen.

13. **Das Koexistenzprinzip.** Die vorstehend geschilderten Fälle der chemischen Vorgänge umfassen keineswegs alle vorkommenden. Sie sind vielmehr Grenzfälle, denen sich die thatsächlichen Erscheinungen unter Umständen mehr oder weniger nähern können, die sie aber thatsächlich nie erreichen.

Vor allen Dingen findet die bei der Rechnung vorausgesetzte Einfachheit und Einheitlichkeit der Reaktion in den seltensten Fällen streng statt. Vielmehr verlaufen fast immer mehrere Vorgänge gleichzeitig, und nur wenn einer von ihnen den anderen numerisch stark überlegen ist, entsteht ein scheinbar einfacher Prozess. Es ist ein Verhalten, wie es uns auch überall in der Physik entgegentritt. Beim freien Fall eines schweren Körpers ist die Geschwindigkeit auch nicht genau proportional der Zeit, gemäss der Formel $v = gt$, sondern g ist veränderlich, und die Bemessung von v erfordert eine besondere Feststellung, da sowohl der Körper sich gegen die Erde, wie auch diese sich gegen den Körper bewegt.

In der Chemie wird aber wie in der Physik die verwirrende Mannigfaltigkeit der gleichzeitigen Wirkungen übersichtlich durch ein gleiches Prinzip, das der Unabhängigkeit des Verlaufes jedes individuellen Vorganges von allen anderen. Wie bei der Einwirkung beliebig vieler Kräfte auf einen Massenpunkt jede Kraft so wirkt, als wäre sie allein thätig, so lässt sich für jeden noch so zusammengesetzten chemischen Vorgang der Satz aufstellen, dass die Teilvorgänge desselben

nach den gleichen Gesetzen verlaufen, welche oben für einfache Vorgänge auseinandergesetzt wurden.

Dieses Prinzip der Koexistenz chemischer Vorgänge liegt implicite zahlreichen Betrachtungen und theoretischen Erörterungen auf diesem Gebiete zu Grunde. Indessen scheint es doch nötig, es formell auszusprechen, denn es bildet neben dem Gesetz, dass die chemische Wirkung proportional der Menge ist, die Grundlage der chemischen Mechanik.

Das Prinzip hat an und für sich den logischen Charakter eines Axioms, denn es ist vorausgesetzt, so wie man chemische Reaktionsgeschwindigkeiten als Wirkungen bestimmter Kräfte im allgemeinsten Sinne auffasst. Der Beweis aber, dass das Prinzip sich in Übereinstimmung mit der Weise befindet, in welcher vorstehend chemische Reaktionen aufgefasst und dargestellt wurden, muss empirisch erbracht werden. Es hat sich nun thatsächlich bei allen Anwendungen, welche von dem Prinzip gemacht wurden, dasselbe durch die Erfahrung bestätigt gefunden. In der Folge wird so häufig die Anwendbarkeit des Prinzipes gezeigt, und seine Richtigkeit dadurch bewährt werden, insbesondere bei der Lehre vom chemischen Gleichgewicht, dass ich hier auf ausführliche numerische Beweise verzichten will. Nur um die Art der Anwendung zu kennzeichnen, sollen einige Rechnungen vorgeführt werden.

In meiner bereits früher (S. 621) erwähnten Arbeit über den Zerfall wässeriger Lösungen von Methylacetat bei Gegenwart von Säuren ist keine Rücksicht auf die Essigsäure genommen worden, welche im Laufe der Reaktion frei wird. Dies geht an, so lange die Reaktionsgeschwindigkeit gross ist. Untersucht man aber z. B. die Wirkung der Essigsäure selbst, so würde die Vernachlässigung des erwähnten Umstandes erhebliche Fehler veranlassen.

Ist die Menge von Methylacetat B, die von ursprünglich vorhandener Essigsäure A, so würde die Gleichung ohne Rücksicht auf die freiwerdende Säure lauten

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = C\,A\,(B - x).$$

Dazu tritt aber eine weitere Umwandlung des Methylacetats infolge der freiwerdenden Essigsäure. Die Menge derselben zur Zeit ϑ ist x, die daher rührende Reaktionsgeschwindigkeit daher

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = C\,x\,(B - x)$$

und die wirkliche Geschwindigkeit ist die Summe der beiden Teilgeschwindigkeiten

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A + x)(B - x).$$

Das Integral lautet

$$l\frac{B(A+x)}{A(B-x)} = C(A + B)\vartheta.$$

Etwas verwickelter wird der Ausdruck, wenn eine andere Säure genommen wird. Dann sind die Konstanten C nicht mehr in den beiden Teilgleichungen dieselben, sondern verschieden, etwa C′ und C. Die Summengleichung lautet

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (C'A + Cx)(B - x)$$

und die Integration giebt

$$l\left(\frac{B}{B-x}\cdot\frac{C'A + Cx}{C'A}\right) = (C'A + CB)\vartheta$$

oder, wenn man $\frac{C}{C'A} = \beta$ setzt

$$l\frac{B}{B-x}\cdot(1 + \beta x) = C'A(1 + \beta B)\vartheta.$$

Als Beispiel gebe ich eine Versuchsreihe mit Ameisensäure. Die Einzelheiten der Rechnung sind in der Abhandlung[1]) nachzusehen; es war a = 1338 und b = 1370.

ϑ	x	$\log.\left(\frac{B}{B-x}\cdot\frac{C'A+Cx}{C'A}\right)$	$C'A + CB$
1440	133	0·0558	0·0000388
2880	261	0·1135	0·0000394
5760	483	0·2297	0·0000399
8640	665	0·3424	0·0000396
11520	810	0·4539	0·0000394
14400	917	0·5553	0·0000386
17280	1024	0·6785	0·0000393
21600	1136	0·8566	0·0000396

Der Wert C′A + CB zeigt sich der Theorie gemäss konstant.

14. Formulierung des Koexistenzprinzipes. An den vorgeführten Beispielen sieht man, in welcher Form von dem Koexistenzprinzip Gebrauch gemacht wird. Man kann es in allgemeinster Fassung so darstellen

[1]) J. pr. Ch. (2) 28, 482. 1883.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C_1 X_1 X'_1 \ldots + C_2 X_2 X'_2 \ldots + C_3 X_3 X'_3 \ldots.$$

oder abgekürzt $$\frac{dx}{d\vartheta} = \Sigma (C X X' \ldots)$$

wo $X_1 X'_1 \ldots$ u. s. w. Funktionen von x darstellen, welche im Allgemeinen die Form $X = A \pm x$ haben; man kann daher auch schreiben

$$\frac{dx}{d\vartheta} = \Sigma C (A \pm x)(B \pm x) \ldots.$$

Die Summierung Σ erstreckt sich über so viel Glieder, als Teilvorgänge vorhanden sind; letztere können von gleicher oder verschiedener Ordnung sein.

Das Prinzip gilt selbstverständlich nur für solche Teilvorgänge, welche an ein und demselben Stoff verlaufen. Dadurch wird in der Gleichung immer eine Reihe der Werte $a\, a_1\, a_2 \ldots$ oder $b\, b_1\, b_2 \ldots$ unter sich gleich, etwa $a = a_1 = a_2 \ldots.$

Zunächst finden derartige Gleichungen Anwendung auf Reaktionen mit sogenannten Nebenwirkungen. In den bisherigen Entwicklungen ist nämlich stillschweigend angenommen worden, dass die Stoffe, welche durch die Reaktion entstehen, keinen Einfluss auf den Verlauf derselben ausüben. Streng genommen wird diese Annahme immer falsch sein; die durch sie verursachten Fehler sind aber häufig kleiner, als die unvermeidlichen Versuchsfehler. Kann man nun aber diese Nebenwirkungen nicht vernachlässigen, so geben sie im Ansatz stets Glieder mit positivem x, weil sie proportional der umgewandelten Menge zunehmen.

Ein anderer wichtiger Fall ist der, dass die Produkte der Umwandlung durch ihre Wechselwirkung wieder die ursprünglichen Stoffe erzeugen können. Es findet dann neben der Hauptreaktion eine zweite im entgegengesetzten Sinne statt; die resultierende Geschwindigkeit ist der Unterschied zweier entgegengesetzter Reaktionsgeschwindigkeiten, und es giebt einen Wert von x, bei welchem diese gleich werden und jene Null wird. Dies ist der Fall des chemischen Gleichgewichts, der weiter unten in einem eigenen Kapitel besprochen werden soll.

Verlaufen endlich innerhalb derselben Flüssigkeit zwischen den vorhandenen Stoffen Vorgänge, welche miteinander in keiner Beziehung stehen, so ist für jeden Vorgang, oder für jede zusammengehörige Gruppe von Vorgängen eine entsprechende Gleichung aufzustellen, ohne dass zwischen diesen irgend welche Beziehung herrscht. Das Koexistenzprin-

zip bedingt dann nur die Unabhängigkeit der verschiedenen Reaktionssysteme.

15. **Heterogene Systeme.** Bei den Reaktionen zwischen festen und flüssigen oder gasförmigen Stoffen herrschen dieselben Gesetze, wie in homogenen Systemen: die Wirkung erfolgt proportional dem Produkt der wirkenden Mengen. Nur ist diese bei festen Stoffen nicht der Menge des festen Stoffes proportional, weil die inneren Teile desselben sich gar nicht an der Wirkung beteiligen, sondern proportional der Oberfläche, an welcher die Wirkung stattfindet. Dies ist schon von Wenzel (S. 615) ausgesprochen worden, ebenso dass die Geschwindigkeit des Angriffes von Seiten der Flüssigkeit dem Gehalt an wirksamen Stoff in derselben proportional ist.

Wir haben somit

$$\frac{dx}{d\vartheta} = Cw(A - x)$$

wo w die Oberfläche ist. Kann man sie während des Versuchs als konstant betrachten, so ist das Integral

$$l\frac{A}{A - x} = Cwt.$$

Es gilt also eine Gleichung von derselben Form, wie bei einer homogenen Reaktion erster Klasse, weil hier wie dort nur einer der wirkenden Stoffe Änderungen erleidet.

Die Gleichung ist in komplizierterer Form zuerst von Guldberg und Waage[1]) aufgestellt worden, indem diese der Veränderung der Oberfläche Rechnung zu tragen suchten, welche bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle, speziell Zink, eintreten. Den gleichen Fall bearbeitete Hurter[2]) mit demselben Ergebnis. Boguski[3]) entwickelte 1876 von neuem dieselbe Gleichung in sehr umständlicher Weise; auch gelang es ihm, in kararischem Marmor ein Material zu finden, das hinlänglich regelmässig angegriffen wurde, um einigermassen konstante Werte, die indessen doch zwischen 0·0136 und 0·0192 schwanken, zu geben.

In der That sind die Vorgänge an der Oberfläche fester Stoffe ganz besonderen Störungen ausgesetzt. Die oben entwickelte Gleichung gilt unter der Voraussetzung, dass durch schnelles Bewegen des festen

[1]) Études, 68.

[2]) Chem. News 22, 193. 1870.

[3]) B. B. 9, 1646. 1876.

Stoffes in der Flüssigkeit die auf der Oberfläche derselben entstandenen Umsetzungsprodukte alsbald entfernt werden. Dies kann nie in absoluter Weise geschehen, und die Geschwindigkeit der Reaktion wird davon abhängen, wie vollkommen die Bedingung erfüllt ist. Liegt der feste Körper z. B. ruhig auf dem Boden des Gefässes, welches die Flüssigkeit enthält, und haben die Umsetzungspunkte ein grösseres spezifisches Gewicht, als diese, so hört der Vorgang nach wenigen Augenblicken auf, sowie die angrenzenden Flüssigkeitsteilchen verbraucht sind, und setzt sich nur in dem Maasse fort, als durch Diffusion wirksame Substanz allmählich wieder herangeführt wird.

In gleicher Weise wirkt in den oben genannten Beispielen die Entwicklung eines Gases (Wasserstoff oder Kohlendioxyd) störend, da die anhaftenden Blasen die Oberfläche verkleinern. Alle diese Umstände stören den normalen Verlauf des Vorganges.

Ganz analog, wie die erwähnten chemischen Prozesse verläuft die Lösung eines Salzes in Wasser, sowie die Ausscheidung fester Stoffe aus übersättigten Lösungen, insofern die letztere gleichfalls von dem Vorhandensein des festen Stoffes und der Grösse seiner Oberfläche abhängig ist. Je näher die Lösung dem Gleichgewichtszustand kommt, um so geringer wird die Reaktionsgeschwindigkeit. Daher rührt die Schwierigkeit, genau gesättigte Lösungen eines Stoffes zu erlangen. Da die Geschwindigkeit proportional der Oberfläche ist, so empfiehlt es sich, gerade in den letzten Stadien des Vorganges diese nach Möglichkeit zu vergrössern. Man wird daher eine gesättigte Lösung in kürzester Frist erhalten, wenn man eine leicht zu gewinnende nahezu gesättigte Lösung mit einer grossen Menge möglichst fein abgeriebener fester Substanz zusammenbringt. Führt man die Operation statt mit ziemlich gesättigter Lösung mit dem unbeladenen Lösungsmittel selbst aus, so wird der Zweck verfehlt, weil zunächst die wirksamen kleinsten Teilchen des festen Stoffes aufgelöst werden, und nur die viel weniger Oberfläche bietenden grösseren Stückchen nachbleiben.

Ähnliche Betrachtungen gelten für die Vorgänge zwischen Gasen und festen Stoffen, sowie für Gase und Flüssigkeiten, doch wird es hier meist noch viel schwerer sein, die wechselnden Umstände mathematisch zu formulieren.

Ein Versuch dazu liegt von G. Lemoine[1]) vor, welcher die Geschwindigkeit der Dampfbildung aus rotem Phosphor sowie die Geschwindigkeit der Bildung des roten Phosphors aus (mittelst gelben

---

[1]) A. ch. ph. (4) 27, 311. 1872.

Phosphors erhaltenem) Phosphordampf einer eingehenden Untersuchung unterzogen hat. Die Ergebnisse sind nur annähernde, da zu den erwähnten Schwierigkeiten noch die weitere tritt, dass der rote Phosphor durch längeres Verweilen bei höherer Temperatur eine Veränderung seiner Beschaffenheit erleidet, welche die Geschwindigkeit der Umwandlungsvorgänge in erheblichem Masse beeinflusst.

Zweites Kapitel. Chemisches Gleichgewicht.

1. **Der stationäre Zustand.** Viele chemische Vorgänge sind, wenigstens unter gewissen Bedingungen, reciprok, d. h. es können die Produkte der Reaktionen so aufeinanderwirken, dass wieder die ursprünglichen Stoffe entstehen. Solche Vorgänge führen nach Verlauf kürzerer oder längerer (streng genommen unendlich langer) Zeit zu einem stabilen Zustande, an dessen Herstellung sowohl die ursprünglichen Stoffe, wie ihre Umsetzungsprodukte beteiligt sind. Wir haben bereits gesehen, dass dieser Zustand kein statischer, sondern ein stationärer ist; er entsteht dadurch, dass die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Vorgänge gleich gross, und die resultierende Geschwindigkeit gleich Null geworden ist. Die Bedingung des chemischen Gleichgewichts ist also ausgesprochen durch

$$\frac{dx}{d\vartheta} = 0.$$

2. **Vorgänge erster Ordnung.** Der Ausdruck $\frac{dx}{d\vartheta}$ besteht stets aus zwei entgegengesetzten Gliedern, die sich auf die beiden entgegengesetzten Reaktionen beziehen. Verwandelt sich z. B. ein Stoff A in einen anderen A′ und kann umgekehrt aus A′ wieder A entstehen, so ist, wenn p und p′ die wirksamen Mengen beider Stoffe sind, die Geschwindigkeit des ersten Vorganges

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = C(p - x)$$

wenn x die aus A in A′ verwandelte Menge ist. Für den entgegengesetzten Vorgang haben wir

$$\left(\frac{dx'}{d\vartheta}\right) = C'(p' - x').$$

Nun muss, da es sich um die wechselseitige Umwandlung zweier Stoffe handelt, $x = -x'$ und also auch $dx = -dx'$ sein, wir haben also

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = -C'(p' + x)$$

und wenn wir die totale Geschwindigkeit $\frac{dx}{d\vartheta}$ als Summe der partiellen $\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right)$ berechnen

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(p - x) - C'(p' + x).$$

Die Bedingung des Gleichgewichts ist $\frac{dx}{d\vartheta} = 0$, es folgt also

$$C(p - \xi) = C'(p' + \xi)$$

wenn wir mit ξ den Wert bezeichnen, welchen x im Falle des Gleichgewichts annimmt. Es folgt ferner

$$\frac{C}{C'} = \frac{p' + \xi}{p - \xi}.$$

Da C und C′ von den ursprünglichen Mengen p und p′ nicht abhängen, so folgt, dass zwei Stoffe, die eine wechselseitige Umwandlung erleiden, in der Weise in ein chemisches Gleichgewicht kommen, dass die vorhandenen Mengen sich verhalten wie die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen. Denn offenbar ist $p - \xi$ die Menge des Stoffes A, welche nach dem Eintritt des Gleichgewichts vorhanden ist, und $p' + \xi'$ die von A′. Dies Resultat ist ganz unabhängig von dem Werte, welchen p und p′ zu Anfang des Versuches hatten.

Es ist wesentlich, zu bemerken, dass man aus der obigen Gleichung nur das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten durch eine Messung von ξ erfährt, nicht diese selbst. Somit lassen sich aus bekannten Geschwindigkeitskonstanten zwar die Teilungsverhältnisse berechnen, nicht aber aus diesen die Geschwindigkeiten.

3. **Besondere Fälle.** Die chemischen Gleichgewichtszustände bei Reaktionen erster Klasse lassen sich in zwei Gruppen teilen, solche in homogenen, und solche in heterogenen Systemen. Die besonderen Formen, welche das allgemeine Gesetz in diesen beiden Fällen annimmt, sind charakteristisch verschieden.

Der Fall eines homogenen Gleichgewichts tritt ein, wenn beide Stoffe A und A′ gleichen Aggregatzustand haben, und wir können hier

die Unterabteilungen flüssiger und gasförmiger Systeme machen. Zwischen festen Stoffen allein finden im Allgemeinen Gleichgewichtszustände nicht statt, weil bei ihnen die Möglichkeit der Wechselwirkung ausserhalb der unmittelbaren Berührungsfläche nicht gegeben ist. Umwandlungen, wie die des monosymmetrischen Schwefels in rhombischen, des amorphen Zuckers in krystallisierten, finden allerdings statt, sie tragen aber den Charakter ausschliesslicher Vorgänge, und nicht den eines chemischen Gleichgewichts. Nur in einzelnen Fällen, wo die festen Stoffe sich in ihren Eigenschaften den Flüssigkeiten nähern, wie bei amorphen Substanzen und unter sehr hohem Druck finden chemische Reaktionen statt, die unter Umständen auch zu einer Art von chemischen Gleichgewichten führen können.

Homogene Gleichgewichtszustände in Flüssigkeiten sind nicht sehr zahlreich bekannt. Es gehört hierher die Umwandlung, welche Rhodanammonium beim Schmelzen in Sulfoharnstoff erfährt: $NH^4SCN = CSN^2H^4$. Volhard hat[1]) angegeben, dass sich hierbei ein Gleichgewichtszustand herstellt, indem einerseits Rhodanammonium teilweise in Sulfoharnstoff übergeht, andererseits sich aus diesem Rhodanammonium zurückbildet. Genaueres ist hierüber nicht ermittelt, doch muss es als wahrscheinlich angesehen werden, dass bei einem bestimmten Verhältnis beider Stoffe ein weiterhin unveränderlicher Zustand eintritt, welcher ebenso vom Rhodanammonium, wie vom Sulfoharnstoff aus erreicht wird.

Ein zweiter hierher gehöriger Fall ist vielleicht die Umwandlung der violetten Chromoxydsalze in grüne beim Erhitzen, und die umgekehrte Umwandlung in der Kälte. Es ist hier bei mittleren Temperaturen ein Gemenge von grünem und violettem Salz vorhanden. Im Anschluss an einen älteren Versuch von Mohr hat Lecocq de Boisbaudran[2]) über den Zustand des Chromalauns in wässeriger Lösung aus den Volumänderungen erkannt, dass es sich hier um Gleichgewichtszustände besonderer Art handelt.

Wenn man Chromalaun in Wasser auflöst, so ändert sich die violette Farbe der Lösung allmählich ins Blaue oder Grüne, während gleichzeitig das Volum derselben langsam zunimmt. Eine gleiche Lösung, welche man einige Augenblicke im Sieden erhalten hat, und die dadurch grün geworden ist, nimmt umgekehrt in der Kälte allmählich einen violetten Ton an, und ihr Volum vermindert sich beständig. Nach Verlauf einer sehr langen Zeit werden beide Lösungen identisch.

---

[1]) J. pr. Ch. 9, 11. 1874.

[2]) C. r. 79, 1491. 1874 und 80, 764. 1875.

Die beistehende Fig. 38 lässt diese Umwandlungen erkennen; die untere Kurve zeigt die Volumänderungen der frischen, die obere die der gekochten Lösungen.[1] Die Abscissen sind Stunden. Aus der Neigung der Kurven, welche die Umwandlungsgeschwindigkeit darstellt, lässt sich erkennen, dass die Menge des violetten Salzes bei niederen Temperaturen viel grösser als die des grünen ist, doch lassen sich weil die Endzustände nicht bekannt sind, keine Rechnungen darauf gründen.

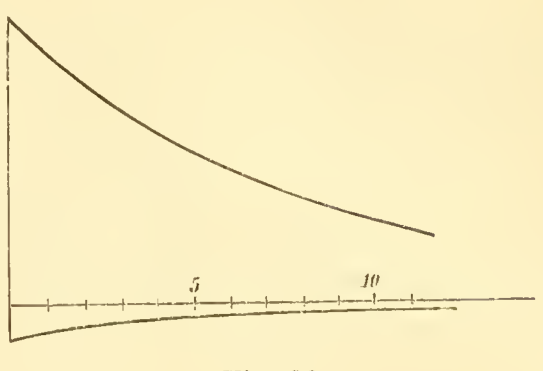


Fig. 38.

4. **Heterogenes Gleichgewicht erster Ordnung.** Wenn die beiden Stoffe, welche sich in einander umwandeln, von verschiedenem Aggregatzustande sind, so treten erhebliche Vereinfachungen der Gleichgewichtsbedingungen ein. Die wirkende Menge eines festen Stoffes gegenüber einer Flüssigkeit oder einem Gase, sowie die einer Flüssigkeit gegenüber einem Gase ist konstant (S. 598), und daher muss auch die wirksame Menge des anderen Stoffes konstant sein, damit bei gegebener Temperatur Gleichgewicht herrscht.

Die Zahl der einzelnen Fälle, welche in diese Rubrik gehören, ist ausserordentlich gross. Zunächst sind hier die Änderungen der Aggregatzustände zu nennen. Zwischen Eis und Wasser findet bei 0° ein Gleichgewichtszustand statt, der zunächst von der Menge des Eises unabhängig ist. Die wirksame Menge des Wassers, d. h. die in der Volumeinheit befindliche Menge ist ebenfalls von der absoluten Menge nicht abhängig, und so sind Eis und Wasser bei 0° in jedem Verhältnis im Gleichgewicht. Durch Kompression wird die wirksame Menge des Wassers vermehrt; das Gleichgewicht kann bei 0° nicht mehr bestehen, sondern tritt erst bei niederer Temperatur ein. Umgekehrt werden solche Stoffe, die sich bei Schmelzen ausdehnen, unter Druck erst bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Substanz zeigen können.

Bei der Verdampfung finden dieselben Betrachtungen Anwendung. Gleichgewicht besteht bei einer bestimmten Temperatur, wenn die wirkende Menge des Dampfes in einem bestimmten Verhältnis zu der wirkenden Menge der Flüssigkeit steht; da diese konstant ist, muss es

[1]) Die vom Autor gegebene Zeichnung ist unzweckmässig und irreführend.

auch jene sein. Damit Gleichgewicht herrscht, muss also die in der Volumeinheit enthaltene Dampfmenge einen bestimmten Wert haben, auf die absolute Menge kommt es nicht an. Einem bestimmten Wert der in der Volumeinheit enthaltenen Dampfmenge oder der Dichte entspricht aber ein proportionaler Druck. Wir finden hier das Gesetz des konstanten Dampfdruckes, der keine Funktion der relativen Mengen, sondern nur eine der Temperatur ist, wieder.

5. **Lösungen.** Gleiche Erwägungen gelten für Lösungen aller Art. Löst sich ein fester Stoff in einer Flüssigkeit, so muss wieder, da die wirksame Menge des ersten konstant ist, bei einem bestimmten Wert der wirksamen Menge des in Lösung gegangenen Stoffes, d. h. bei einer bestimmten Konzentration der Lösung das Gleichgewicht eintreten, das von der relativen Menge des festen und des gelösten Stoffes unabhängig ist, dagegen sich mit der Temperatur ändert. Gleichzeitig ist einleuchtend, dass verschiedene Stoffe, welche identische Lösungen geben, wie z. B. dasselbe Salz mit verschiedenem Krystallwassergehalt, auch im allgemeinen eine verschiedene Löslichkeit zeigen müssen, da die Konstante der wirksamen Menge bei ihnen verschieden ist. So giebt, wie Marignac gezeigt hat, wasserfreies Calciumsulfat viel konzentriertere Lösungen und besitzt daher eine viel grössere Wirkungskonstante, als krystallisierter Gyps. Ebenso ist das von Loewel studierte Verhalten der Glaubersalzlösungen (I, 732) mit diesen Erörterungen im Einklang. Man darf also, wie schon früher wiederholt betont wurde, von der Löslichkeit einer Substanz nur in Bezug auf einen ganz bestimmten festen Körper sprechen; Calciumsulfat hat keine bestimmte Löslichkeit, wohl aber Gyps, $CaSO^4 . 2H^2O$, und Anhydrit, $CaSO^4$.

Für Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten gelten wiederum dieselben Gesetze: das Gleichgewicht tritt ein, wenn die wirksamen Mengen des gelösten und des ungelösten Gases in einem bestimmten Verhältnis stehen. Der gasförmige Anteil spielt hier die Rolle des festen Stoffes; seine wirksame Menge bleibt konstant, so lange die Dichte konstant ist. Ändert diese sich, so werden andere Gasmengen aufgenommen, welche bei konstanter Temperatur nach dem Henryschen Gesetze der Dichte proportional sind, so lange das Lösungsmittel keine chemische Verbindung mit dem Gase eingeht. Findet letzteres aber statt, so wird dadurch die wirksame Masse des gelösten Anteils vermindert und neue Gasmengen werden aufgelöst, bis das Gleichgewicht hergestellt ist.

Sogar zwischen zwei Flüssigkeiten können Zustände des heterogenen Gleichgewichts herrschen, wenn beide imstande sind, einen dritten Stoff zu lösen, und dabei mit einander nicht mischbar sind. Das von Berthe-

lot und Jungfleisch für diesen Fall experimentell gefundene Gesetz, dass das Gleichgewicht bei einem bestimmten Verhältnis der Konzentrationen des gelösten Stoffes in beiden Lösungsmitteln, unabhängig von den relativen Mengen dieser eintritt (I, 401), steht in Übereinstimmung mit dem, was sich aus der Theorie der heterogenen Gleichgewichtszustände ergiebt.

6. **Allotrope und polymere Modifikationen.** Man kann darüber im Zweifel sein, ob die vorbesprochenen Erscheinungen zu den Fällen des chemischen Gleichgewichts zu rechnen seien. Ich habe sie hier behandelt, weil sie ganz denselben Gesetzen unterworfen sind, wie eine andere Reihe von Vorgängen, deren chemischer Charakter keinem Zweifel unterliegt.

Der einfachste der hierher gehörigen Fälle ist die Umwandlung des Paracyans in Cyan. Beim Erhitzen des Quecksilbercyanids bleibt, wie bekannt, ein schwarzbraunes Pulver im Gefäss, welches die Zusammensetzung des Cyans hat, sich bei starkem Erhitzen allmählich in dasselbe verwandelt und als ein polymeres Cyan $(CN)n$ aufgefasst werden muss. Erhitzt man dasselbe in einem leeren, mit einem Manometer verbundenen Raum längere Zeit auf konstante Temperatur, so entwickelt sich, wie Troost und Hautefeuille[1]) gefunden haben, so lange Cyangas, bis der leere Raum bis zu einem bestimmten Drucke gefüllt ist. Dieser Druck verhält sich ganz wie der Dampfdruck über einem festen oder flüssigen Stoff; er ist von der Menge des Paracyans unabhängig und wächst schnell mit steigender Temperatur. Die Autoren fanden folgende Zahlen:

Temperatur	Druck
502°	5·4 cm
506°	5·6
559°	12·3*
575°	12·9*
587°	15·7
599°	27·5*
601°	31·8
629°	86·8*
640°	131·0

Für die mit einem * bezeichneten Messungen war das Paracyan aus Cyansilber, für die anderen aus Cyanquecksilber hergestellt worden.

Die Messungen werden durch den Umstand gestört, dass von 550° ab ein Teil des Cyans in Stickstoff und Kohle, oder eine kohlereiche

---

[1]) C. r. 66, 795. 1868.

Stickstoff-Kohlenstoffverbindung zerfällt. Der scheinbare Druck wird alsdann viel grösser durch den freigewordenen Stickstoff und man muss das Gas analysieren (am einfachsten durch Behandeln mit Kali), um den Partialdruck des Cyans zu erfahren.

Ebenso, wie Paracyan in Cyan übergeht, verwandelt sich auch das letztere in Paracyan, wie Troost und Hautefeuille durch unmittelbare Versuche gezeigt haben. Die Umwandlung findet schon bei 350° statt, ist aber ausserordentlich langsam; bei 440° verläuft sie etwas schneller, die zweckmässigste Temperatur liegt bei etwa 500°, dort, wo das Paracyan eben einen merklichen Zersetzungsdruck zu zeigen beginnt.

7. **Cyansäure.** Ähnliche Erscheinungen haben dieselben Autoren an der Cyansäure[1]) beobachtet. Wie schon Wöhler beobachtet hat, verwandeln sich die Cyanursäure und das Cyamelid bei höherer Temperatur in Cyansäuredampf, welchen man beim schnellen Abkühlen auf 0° als flüssige Cyansäure kondensieren kann, die sich ihrerseits wieder bei etwas höherer Temperatur alsbald in Cyamelid umsetzt. Troost und Hautefeuille fanden, dass aus Cyansäuredämpfen oberhalb 150° sich nur Cyanursäure in krystallinischer Form absetzt, während unter 150° sich der Cyansäuredampf zu Cyamelid verdichtet.

Der Druck des Cyansäuredampfes ist derselbe, ob er aus Cyanursäure oder Cyamelid entwickelt wird. Diese Thatsache sieht auf den ersten Blick unwahrscheinlich aus, da nach allen Analogien vorausgesetzt werden muss, dass beide Stoffe ganz verschiedene Umwandlungsdrucke besitzen, sie erklärt sich indessen aus der oben erwähnten Thatsache, dass sich oberhalb 150°, wo die Messungen ausgeführt wurden, aus den Dämpfen Cyanursäure abscheidet. Es bildet sich also notwendig Cyanursäure, und nur deren Umwandlungsdruck, nicht der des Cyamelids ist gemessen worden.

Oberhalb 350° zerfällt der Cyansäuredampf allmählich unter dem Einfluss der Hitze, so dass die Messungen nicht darüber hinaus geführt werden konnten. Die beobachteten Zahlen sind:

Temperatur	Druck
160°	5·6 cm
170°	6·8 „
180°	9·4 „
195°	12·5 „
215°	15·7 „
227°	18·0 „
256°	28·5 „

[1]) C. r. 67, 1345. 1868.

Temperatur	Druck
330°	74·0 cm
350°	120·0 „

Die beiden letzten Messungen sind ausgeführt worden, indem man von gasförmiger Cyansäure ausging, die sich bei 330° und 350° sehr schnell in Cyanursäure verwandelt, bis sich der konstante Druck hergestellt hat. So kann man in einen auf 350° erhitzten Ballon beliebige Mengen Cyansäuredampf hineinpumpen, ohne dass der Druck von 120 cm überschritten wird, indem jeder Überschuss sich alsbald als Cyanursäure absetzt. Hier tritt die Analogie der polymeren Umwandlung mit der Dampfbildung, resp. -verdichtung besonders deutlich hervor.

8. **Phosphor.** Schrötter, der Entdecker des roten Phosphors hatte bereits ermittelt, dass der rote Phosphor, welchen er durch längeres Erhitzen von gelbem auf 260° darstellte, bei höherer Temperatur wieder in gelben übergehen kann. Die Verhältnisse dieses Überganges wurden dann genauer von W. Hittorff[1]) untersucht. Dieser stellte zunächst fest, dass der rote Phosphor wie jeder flüchtige Stoff sich bei bestimmten Temperaturen in Dampf verwandelt, bis dieser eine gewisse Dichte angenommen hat; der Dampf kondensiert sich bei schneller Abkühlung als gelber Phosphor. Beim Siedepunkt des Quecksilberchlorids, 307°, liess sich die Umwandlung eben nur beobachten, darüber hinaus wurde sie deutlich. Die Bildung des Dampfes erfolgt sehr langsam.

Der rote Phosphor bildet sich aus dem gelben nicht nur, wie Schrötter angab, bei 260°, sondern viel schneller bei höheren Temperaturen. Bei 300° ist die Umwandlung so schnell, dass die Temperatur durch die dabei frei werdende Wärme, 273 K nach Favre und Silbermann, bis über 400° steigen kann. Da der gelbe Phosphor bei 260° siedet, muss dieser Versuch unter Druck ausgeführt werden.

Da der gelbe Phosphor schon bei 260° sich in Dampf verwandelt, roter Phosphor aber bei 358° nur einen Dampfdruck von 3·1 cm nach Hittorffs Messungen zeigt, so erwartete derselbe, dass in einer Röhre, welche an einem Ende gelben Phosphor bei 255° enthielt, an dem anderen Ende, welches auf 358° erhalten wurde, roter Phosphor sich absetzen müsse. Es wäre das eine Destillation von einer kälteren zu einer wärmeren Stelle. Der Versuch gelang nicht. Er ist indessen später in etwas anderer Form von Troost und Hautefeuille[2]) angestellt worden; bei einem Drucke, unter welchem sich bei 324° gelber Phos-

---

[1]) Pogg. 126, 193. 1865.

[2]) A. ch. ph. (5) 2, 153. 1874.

phor in Tröpfchen absetzte, bekleidete sich das auf 350° gehaltene Ende derselben Röhre mit rotem Phosphor.

Bei der Umwandlung des gelben Phosphors in roten hat Hittorff viel grössere Dampfdrucke bei denselben Temperaturen erlangt, als der rote Phosphor erkennen liess. G. Lemoine zeigte später, dass dies nur daran liegt, dass Hittorff die Erhitzung nicht lange genug fortgesetzt hatte. In einer sehr ausgedehnten Arbeit[1]) stellte derselbe die Einzelheiten der Umwandlung genauer fest. Er zeigte, dass wenn man bei 440°, der Temperatur des siedenden Schwefels, in einen gegebenen Raum verschiedene Mengen roten Phosphors bringt, dieser sich langsam in Dampf verwandelt, dessen Dichte mit der Menge des Phosphors zunimmt, bis sie einen konstanten, bei etwa 4·59 im Liter liegenden Wert erreicht, welcher bei weiterer Vermehrung des Phosphors nicht zunimmt. Wird das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt, so nimmt dieser Grenzwert allmählich etwas ab, um bei 3·7 bis 4·0 g im Liter wieder konstant zu werden.

Erhitzt man gelben Phosphor, so ist zunächst der Dampfdruck viel grösser; er nimmt aber, während der gelbe Phosphor sich schnell in roten verwandelt, kontinuierlich ab, und schliesst mit einem konstanten Endwert, welcher von dem des roten Phosphors nicht verschieden ist.

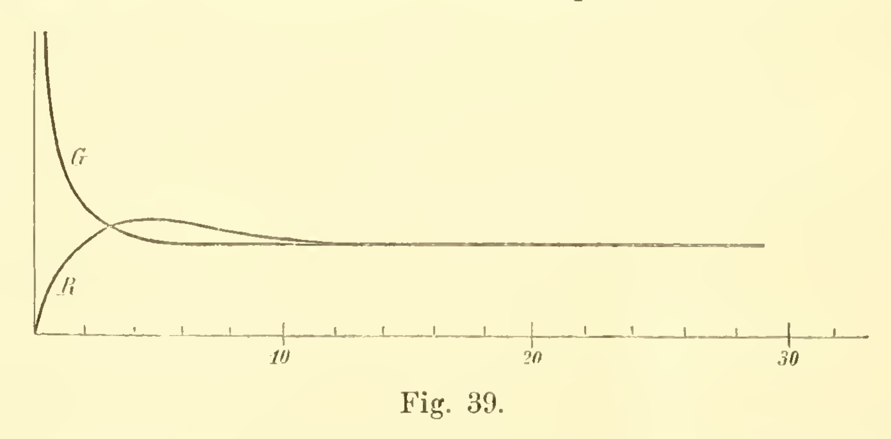


Fig. 39.

Die beistehende Figur 39 zeigt den Verlauf beider Erscheinungen; die Kurve G gehört dem gelben, R dem roten Phosphor zu. Zuerst ist G weit über R, dann kreuzen sich beide, um schliesslich zusammenzufallen.

Die Versuche von G. Lemoine wurden von Troost und Hautefeuille[2]) in Bezug auf den Einfluss der Temperatur erweitert. Dieselben bestimmten den Dampfdruck des gelben wie des roten Phosphors wie folgt:

[1]) A. ch. ph. (4) 24, 129. 1871.

[2]) A. ch. ph. (5) 2, 145. 1874.

Temperatur	Gelber Phosphor	Roter Phosphor
360°	3·2 Atm.	0·12 Atm.
440°	7·5 „	1·75 „
487°	— „	6·8 „
494°	18·0 „	— „
503°	21·9 „	— „
510°	— „	10·8 „
511°	26·2 „	— „
531°	— „	16·0 „
550°	— „	31·0 „
570°	— „	56·0 „

Der gelbe Phosphor konnte nicht über 511° hinaus untersucht werden, weil er sich zu schnell in roten verwandelte.

Die Autoren vergleichen die Erscheinungen am Phosphor mit denen an der Cyansäure. Dieselbe hat, wie der gelbe Phosphor, schon bei niederen Temperaturen einen beträchtlichen Dampfdruck, verwandelt sich aber sehr leicht in Cyamelid, wobei der Dampfdruck stark abnimmt, wie der gelbe Phosphor in roten übergeht. Bei höheren Temperaturen erhält man daher schliesslich den „Umwandlungsdruck“ (tension de transformation) der schwerflüchtigen Form.

Der ganze Komplex der vorbeschriebenen Erscheinungen lässt sich leicht übersehen, wenn man daran festhält, dass das Gleichgewicht zwischen Dampf und rotem, resp. gelbem Phosphor von der Natur desselben, die seine wirksame Masse bestimmt, abhängig ist. Namentlich erklärt sich dadurch die allmähliche Abnahme des Grenzwertes von 4·5 auf 3·7, welche Lemoine beobachtet hatte. Troost und Hautefeuille haben (l. c.) nachgewiesen, dass der rote Phosphor, der bei verschiedenen Temperaturen entstanden ist, auch verschiedene Eigenschaften, z. B. verschiedenes spezifisches Gewicht und verschiedene Oxydationswärme besitzt. Der von Lemoine benutzte Phosphor war der käufliche, bei 250° bis 270° dargestellte; seinem Dampfdruck entspricht die Zahl 4·5 g im Liter. Allmählich verwandelt er sich bei 440° in die bei dieser Temperatur entstehende Modifikation mit anderer wirksamen Masse, und demgemäss nimmt der Dampfdruck ab. Geht man dagegen von gelbem Phosphor aus, so entsteht von vornherein die letzte Modifikation, und der Überdruck dauert nur so lange, bis der überschüssige Dampf sich in roten Phosphor umgewandelt hat. Daher rührt die eigentümliche Kreuzung der Kurven der Fig. 39.

Die ganze Erscheinung ist also nicht sowohl ein Gleichgewicht zwischen gelben und rotem Phosphor, sondern eines zwischen rotem, resp. gelbem Phosphor und Phosphordampf. Die Frage, ob der Dampf

roter oder gelber Phosphor in Dampfform sei, ist müssig; sie hat nicht mehr Sinn, als die Frage, ob Wasserdampf unter Null Grad Wasserdampf oder Eisdampf sei. Er ist keines von beiden.

9. **Vorgänge zweiter Ordnung.** Wenn die chemische Reaktion von der Beschaffenheit ist, dass zwei Stoffe A und B sich in zwei andere, A′ und B′ umwandeln, und die zu Anfang vorhandenen Mengen mit p, q, p′ und q′ bezeichnet werden, so werden die beiden partiellen Geschwindigkeiten die Werte haben:

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = C(p - x)(q - x)$$

und

$$\left(\frac{dx'}{d\vartheta}\right) = C'(p' - x')(q' - x').$$

Da wieder $x = -x'$ und $dx = -dx'$ ist, so ergiebt sich bei der Summierung der partiellen Geschwindigkeiten die totale

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(p - x)(q - x) - C'(p' + x)(q' + x)$$

und für das chemische Gleichgewicht, wo $\frac{dx}{d\vartheta} = 0$ wird und x in ξ übergeht

$$C(p - \xi)(q - \xi) = C'(p' + \xi)(q' + \xi).$$

Dies ist die von Guldberg und Waage für die Wechselwirkung zweier Stoffpaare gegebene Gleichung. Nur erscheinen hier C und C′ nicht als „Kräfte“, sondern als Reaktionsgeschwindigkeiten.

Auch hier gestattet die Kenntnis des Wertes von x keinen Schluss auf den absoluten Wert der Reaktionsgeschwindigkeiten C und C′, sondern nur einen auf ihr Verhältnis.

Am einfachsten wird der Ausdruck, wenn zu Anfang der Reaktion $p = q = 1$ und $p' = q' = 0$ gesetzt wird, d. h. wenn man äquivalente Mengen von A und B ohne die anfängliche Gegenwart von A und B′ auf einander wirken lässt. Alsdann folgt

$$C(1 - \xi)^2 = C'\xi^2$$

$$\frac{C}{C'} = \left(\frac{\xi}{1 - \xi}\right)^2$$

Hier ist ξ die umgewandelte, $1 - \xi$ die intakt gebliebene Menge der ursprünglichen Stoffe. Das Verhältnis mag der Teilungskoeffizient genannt werden. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten ist in diesem Falle gleich dem Quadrat des Teilungskoeffizienten.

10. Prüfung der Guldberg-Waageschen Formel. Das Prinzip der Methode, nach welcher J. Thomsen[1]) die eben angegebene Formel geprüft hat, ist schon kurz angegeben worden; hier soll ein eingehender Bericht über die Ergebnisse der Prüfung folgen.

Zunächst wurde die Einwirkung der Schwefelsäure auf Natron thermochemisch untersucht. Beide Stoffe wurden in verdünnten Lösungen ($SO^3 + 200\,H^2O$ und $Na^2O + 200\,H^2O$) angewandt und gaben bei der Neutralisation $313 \cdot 8\,K$. Als ein Überschuss von Schwefelsäure auf neutrales Sulfat einwirkte, wurde eine Wärmeabsorption beobachtet, welche mit der Säuremenge wuchs; für die Wirkung von $n\,H^2SO^4$ auf Na^2SO^4 wurde gefunden

n =	1/4	1/2	1	2	4
Q =	— 7·9	— 12·6	— 18·7	— 23·5	— 26·8
ber.	— 7·9	— 12·7	— 18·3	— 23·6	— 27·5

Thomsen vereinigt diese Ergebnisse durch die Formel $\frac{n}{n + 0 \cdot 8}\,33 \cdot 00\,K$; die nach derselben berechneten Zahlen sind oben verzeichnet. Für die Wirkung von $1 + n$ Schwefelsäure auf ein Natron ergiebt sich also die Wärmetönung

$$Q = 313 \cdot 8 - \frac{n}{n + 0 \cdot 8}\,33 \cdot 0\,K.$$

Salpetersäure giebt bei der Neutralisation des Natrons $272 \cdot 3\,K$; ein Überschuss bringt eine sehr geringe Wirkung, $-0 \cdot 8\,K$, hervor. Ebenso giebt Natron mit Salzsäure $274 \cdot 8\,K$, und ein Überschuss der letzteren giebt nur $-0 \cdot 6\,K$.

Als auf eine Lösung von Natriumsulfat eine äquivalente Menge Salpetersäure einwirkte, wurde eine Wärmeabsorption von $-35 \cdot 0\,K$ beobachtet. Wenn die Salpetersäure die Schwefelsäure vollständig verdrängt hätte, wäre diese gleich $273 \cdot 2 - 313 \cdot 8 = -40 \cdot 6\,K$ gewesen; es hat somit eine teilweise Verdrängung stattgefunden. Man könnte glauben, dass der zersetzte Bruchteil durch $\frac{35 \cdot 0}{40 \cdot 6} = 0 \cdot 86$ ausgedrückt ist. Es wäre so, wenn keine thermische Nebenwirkung vorhanden wäre; da aber die freigewordene Schwefelsäure auf das unzersetzt gebliebene Natriumsulfat unter Wärmeabsorption einwirkt, so muss die Berechnung anders geführt werden.

Nennt man ξ den Anteil des zersetzten Natriumsulfats, so setzt sich die Wärmewirkung beim Vorgang aus folgenden Gliedern zusammen

[1]) Pogg. 138, 65. 1869.

1. Zerlegung von ξ Na^2SO^4 gleich $-\xi \cdot 301 \cdot 8\,K$
2. Bildung von $Na^2N^2O^6$ gleich $+\xi \cdot 272 \cdot 3\,K$
3. Einwirkung von ξH^2SO^4 auf $1-\xi Na^2SO^4$, gleich

$$-(1-\xi)\frac{\frac{\xi}{1-\xi}}{\frac{\xi}{1-\xi}+0 \cdot 8}\,33 \cdot 0\,K \text{ nach der Interpolationsformel.}$$

Es ist also die beobachtete Wärmetönung $35 \cdot 0\,K$,

$$-35 \cdot 0\,K = \xi(273 \cdot 4 - 301 \cdot 8) - (1-\xi)\frac{\frac{\xi}{1-\xi}}{\frac{\xi}{1-\xi}+0 \cdot 8}\,33 \cdot 0\,K.$$

Durch Auflösung dieser quadratischen Gleichung lässt sich ξ finden. Thomsen hat es vorgezogen, durch Probieren den Wert von ξ aufzusuchen, welcher der Gleichung genügt, und findet $\xi = \frac{2}{3}$, woraus sich rechts die Wärmetönung 35·5 statt der gefundenen Zahl 35·0 berechnet. Die Abweichung bleibt innerhalb der Versuchsfehler.

Dieser Versuch entspricht dem einfachsten Fall, der oben (S. 650) behandelt wurde. Wird in die Gleichung

$$\frac{C}{C'} = \left(\frac{\xi}{1-\xi}\right)^2$$

$\xi = \frac{2}{3}$ gesetzt, so folgt $\frac{C}{C'} = 4$ als Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Für die Versuche über die Einwirkung anderer Mengen Salpetersäure auf schwefelsaures Natron sind in der allgemeinen Gleichung (S. 650), wenn p Salpetersäure, q schwefelsaures Natron, p' Schwefelsäure und q' salpetersaures Natron bedeutet, folgende Substitutionen zu machen: $q = 1$, $p' = q' = 0$. Wir haben

$$4(p-\xi)(1-\xi) = \xi^2 \text{ und } \xi = \frac{2}{3}(1 + p - \sqrt{(1+p)^2 - 3p}.$$

Thomsen hat Versuche mit $p = \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1, 2, 3$ ausgeführt; ich stelle nachstehend die entsprechenden Werte von ξ und die nach diesen berechneten Wärmetönungen mit den beobachteten zusammen:

p	ξ	Q ber.	Q beob.
$^1/_8$	0·121	—9·2	—9·0
$^1/_4$	0·232	—16·6	—16·2
$^1/_2$	0·423	—26·6	—25·8
1	0·667	—35·5	—35·0

p	ξ	Q ber.	Q beob.
2	0·849	— 39.5	— 40·5
3	0·903	— 40·4	— 41·0

Die beiden letzten Reihen stimmen innerhalb der Versuchsfehler überein.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde ein Gemenge von Natriumsulfat und Schwefelsäure mit Salpetersäure versetzt; es war $p = 2$, $q = 1$ und $q' = 0$, während p' veränderlich war. Die Gleichung wird

$$4(2-\xi)(1-\xi) = \xi(p'+\xi) \text{ und } \xi = \frac{12+p'-\sqrt{(12+p')^2-96}}{6}$$

Die beobachteten und berechneten Werte sind folgende:

p′	ξ	Q ber.	Q beob.
0	0·845	— 39·5	— 40·5
1	0·742	— 19·6	— 19·6
2	0·667	— 14.2	— 13·3
3	0·607	— 11·0	— 10·4

Bei einer dritten Reihe waren äquivalente Mengen von salpetersaurem und schwefelsaurem Natron gemischt, welche mit Salpetersäure zersetzt wurden. Es ist $q = q' = \frac{1}{2}$, $p' = 0$, so dass

$$4(p-\xi)(\tfrac{1}{2}-\xi) = \xi(\tfrac{1}{2}+\xi) \text{ und } \xi = \frac{5+8q-\sqrt{(5+8q)^2-96q}}{12}$$

Das Ergebnis ist

p	ξ	Q ber.	Q beob.
1/4	0·167	— 11·2	— 10·9
1/2	0·271	— 15·7	— 15·2
1	0·371	— 18·7	— 19·4

Endlich wurde Natriumnitrat mit Schwefelsäure zersetzt, wobei $p = q = 0$, $q' = 1$ war, so dass

$$4\xi^2 = (p'+\xi)(1+\xi) \text{ und } \xi = \frac{1+p'-\sqrt{(1+p')^2+12p'}}{6}$$

p′	ξ	Q beob.	Q ber.
1	0·333	6·0	5·8
2	0·458	7·0	7·6

Ausser diesen Versuchen führte Thomsen ganz entsprechende mit Salzsäure statt der Salpetersäure aus. Bei der Einwirkung derselben auf ein Äquivalent Natriumsulfat wurde eine Wärmeabsorption von $-33 \cdot 6\,K$ beobachtet. Berechnet man diesen Versuch in derselben Weise, wie den entsprechenden mit Salpetersäure, so findet man wiederum, dass $\frac{2}{3}$ des Natriumsulfats zersetzt sind: Salzsäure und Salpetersäure haben

also auf Natriumsulfat die gleiche Wirkung. Es folgt wiederum $\frac{C}{C'} = 4$, und für die Einwirkung verschiedener Mengen Salzsäure auf Natriumsulfat gilt daher dieselbe Formel (S. 652), wie für Salpetersäure. Der Vergleich zwischen Messung und Rechnung ergiebt:

p	ξ	Q ber.	Q beob.
½	0·423	—25·6	—24·9
1	0·667	—33·8	—33·6
2	0·845	—37·4	—37·5
4	0·921	—38·3	—37·9

Ferner wurde Chlornatrium mit Schwefelsäure zerlegt, wofür die letzte Formel (S. 653) giltig ist.

p′	ξ	Q ber.	Q beob.
1	0·333	5·1	4·9
2	0·458	5·8	6·7

Die gemessenen Werte schliessen sich innerhalb der Grenzen der zu erwartenden Fehler, welche nicht ganz 1 *K* betragen, der Berechnung an. Der Beweis für die Guldbergsche Formel ist dadurch innerhalb der entsprechenden Grenzen erbracht, und es ist jedenfalls ausser Zweifel, dass diese sich den Erscheinungen recht gut anschliesst.

11. **Weitere Bestätigungen.** Im Jahre 1876 habe ich[1]) eine Reihe von Versuchen angestellt, um auf anderem Wege die Guldbergsche Formel zu prüfen. Durch chemische Vorgänge, welche im Inneren homogener Flüssigkeiten vor sich gehen, werden im Allgemeinen Volumänderungen hervorgebracht, die entsprechende Änderungen des spezifischen Gewichtes zur Folge haben. Indem ich nun diese in derselben Weise benutzte, wie Thomsen die Wärmetönungen benutzt hatte, konnte ich in analoger Weise Schlüsse auf den Verbindungszustand der Stoffe innerhalb der Lösung ziehen.

So wurde das spezifische Gewicht einer ungefähr normalen Natronlösung gleich 1·04051 gefunden; das einer äquivalenten Schwefelsäure war 1·02970, das einer gleichfalls äquivalenten Salpetersäure 1·03089. Als gleiche Volume von Natron mit jeder der Säuren gemischt wurden, fand sich das spezifische Gewicht der Natriumsulfatlösung zu 1·02959 und das der Nitratlösung zu 1·02633. Als endlich zur Natriumsulfatlösung (2 Vol.) ein Äquivalent (1 Vol.) Salpetersäure gefügt wurde, fand sich das spezifische Gewicht 1·02781. Dies ergiebt folgende Rechnung:

[1]) Pogg. Erg. 8, 154. 1876.

Natron (1 Vol.)	1·04051	Natron (1 Vol.)	1·04051
Schwefelsäure (1 Vol.)	1·02970	Salpetersäure (1 Vol.)	1·03083
Summe	2·07021	Summe	2·07134
Natriumsulfat (2 Vol.)	2·05918	Natriumnitrat (2 Vol.)	2·05266
Differenz	— 0·01103		— 0·01868

Beim Neutralisationsvorgang wird in beiden Fällen das spezifische Gewicht vermindert, doch durch Salpetersäure viel mehr, als durch Schwefelsäure; der Unterschied beträgt 0·00765.

Wenn Natriumsulfat mit Salpetersäure gemischt werden könnte, ohne dass chemische Vorgänge stattfänden, so müsste das spezifische Gewicht betragen:

Natriumsulfat (2 Vol.)	2·05918
Salpetersäure (1 Vol.)	1·03083
Summe	3·09001
Dagegen wurde gefunden (3 Vol.)	3·08343
Differenz	— 0·00658

Es findet also eine Einwirkung statt; bestände diese in vollständiger Verdrängung, so müsste der Unterschied den oben berechneten Wert 0·00765 betragen. Das Natron teilt sich demnach zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure, und zwar so, dass die Salpetersäure den grösseren Teil erhält.

Ehe man diesen berechnen kann, ist auf die Möglichkeit von Nebenreaktionen Rücksicht zu nehmen. Es erweist sich, dass weder bei der Vermischung von Salpetersäure mit Schwefelsäure, noch von Natriumnitrat mit Natriumsulfat, noch endlich von Natriumnitrat mit Salpetersäure ein spezifisches Gewicht gefunden wird, welches von dem berechneten mehr abweicht, als die Versuchsfehler gestatten. Dagegen zeigte sich ganz wie bei Thomsens Versuchen eine Wechselwirkung zwischen Natriumsulfat und Schwefelsäure, indem hierbei eine Verminderung des spezifischen Gewichts entstand, welche sich durch eine Interpolationsformel gleich der von Thomsen benutzten (S. 651) $\frac{n}{n + 0\cdot8} \times 0\cdot00555$ darstellen liess. Als mit dieser Korrektion die Verteilung des Natrons zwischen beiden Säuren berechnet wurde, ergab sich in voller Übereinstimmung mit Thomsen, dass ein Drittel zur Schwefelsäure, zwei Drittel zur Salpetersäure gegangen waren.

Auch Versuche über die Massenwirkung wurden analog denen von Thomsen angestellt: ich gebe der Kürze wegen nur die beobachteten und berechneten Resultate.

$Na^2SO^4 + p\,H^2N^2O^6$.

p	ξ	Q beob.	ber.
1/4	0·232	—294	—293
1/2	0·432	472	476
1	0·778	658	641
2	0·845	748	723
3	0·903	787	763

Zur Vermeidung überflüssiger Nullen sind die Werte der Änderung des spezifischen Gewichtes Q mit 100000 multipliziert worden.

$Na^2SO^4, 2\,H^2N^2O^6 + p'\,H^2SO^4$

p'	ξ	Q beob.	ber.
0	0·845	748	723
1	0·742	374	377
2	0·665	298	280
3	0·607	218	213

$\frac{1}{2}(Na^2SO^4, Na^2N^2O^6) + p\,H^2N^2O^6$

p	ξ	Q beob.	ber.
1/4	0·167	—216	—201
1/2	0·271	296	283
1	0·371	362	341

$Na^2N^2O^6 + p'\,H^2SO^4$

q'	ξ	Q beob.	ber.
1	0·333	110	123
2	0·458	118	148

Aus dem Vergleich der beobachteten und berechneten Werte geht eine genügende Übereinstimmung hervor, welche der von Thomsen erhaltenen nicht nachsteht. Gleichzeitig macht sich eine sehr grosse Analogie der Volumänderungen mit den Wärmetönungen geltend, indem Wärmeentwicklung und Kontraktion, Wärmeabsorption und Ausdehnung einander entsprechen. Nur der Neutralisationsvorgang selbst macht eine Ausnahme; abgesehen von dieser ist die Analogie allgemein.

Eine ähnliche Versuchsreihe, bei welcher Salzsäure statt Salpetersäure verwendet wurde, gab ganz entsprechende Resultate, so dass ich von ihrer Mitteilung absehen kann.

Bemerkenswert ist bei dieser Methode die Leichtigkeit der Ausführung. Die ganze eben besprochene Untersuchung war in drei Tagen durchgeführt worden.

12. **Die Esterbildung.** Van't Hoff, welcher im Jahre 1877 [1]) unabhängig von Guldberg und Waage zu derselben Gleichung für das chemische Gleichgewicht zweiter Ordnung gelangte, hat dieselbe an den

[1]) B. B. 10, 669. 1877.

Beobachtungen von Berthelot und Péan de St. Gilles (S. 582) geprüft. Da bei äquivalenten Mengen das Gleichgewicht eintritt, wenn $\frac{2}{3}$ der Säure und des Alkohols sich zu Ester und Wasser umgesetzt haben, so ergiebt sich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten $\frac{C}{C'} = 4$, zufällig gleich dem entsprechenden Verhältnis bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Natriumsulfat.

Für die Einwirkung wechselnder Mengen von Alkohol auf ein Äquivalent Essigsäure ist, wenn p den Alkohol, q die Säure, p′ den Ester und q′ das Wasser darstellt, $q = 1$ und $p' = q = o$ zu setzen. Es ist dann wieder

$$4(p - \xi)(1 - \xi) = \xi^2 \text{ und } \xi = \frac{2}{3}(1 + p - \sqrt{p^2 - p + 1}).$$

In der nachstehenden Tabelle sind die Werte von p und ξ mitgeteilt, die letzteren zuerst nach der Rechnung und dann nach den Beobachtungen.

p	ξ ber.	ξ beob.	ξ' beob.
0·05	0·049	0·05	—
0·08	0·078	0·078	—
0·18	0·171	0·171	—
0·20	0·189	—	0·193
0·28	0·232	0·226	—
0·33	0·311	0·293	—
0·45	0·389	—	0·39
0·50	0·423	0·414	0 429
0·67	0·528	0·519	0·548
1·0	0·667	0·673	0·666
1·5	0·785	0·816	0·769
2	0·845	0·87	0·84
2·24	0·864	0·88	—
2·8	0·895	0·892	0·856
3	0·902	0·9	0·88
4	0·929	—	0·90
8	0·945	0·97	—
8·4	0·949	—	0·92
12	0·978	—	0·93
19	0·986	—	0·95
500	1·000	—	1·00

Die Reihe unter ξ' beob. bezieht sich auf Beobachtungen, bei denen der Alkohol konstant und die Säure wechselnd gesetzt wurde; die Form der Gleichung bleibt dabei unverändert. Auch hier macht sich eine recht gute Übereinstimmung geltend.

Eine zweite von van't Hoff berechnete Tabelle bezieht sich auf das Gleichgewicht zwischen molekularen Mengen Alkohol und Säure, nachdem wechselnde Mengen von Wasser hinzugefügt sind. Da $p = q = 1$, $p' = o$ und q' veränderlich ist, so folgt

$$\xi = \frac{1}{6}\left(q' - 18 - \sqrt{16 + 16\,q' + q'^2}\right)$$

q'	ξ ber.	ξ beob.	ξ' beob.	
0·00	0·667	0·665	0·665	0·665
0·05	0·658	0·639	—	—
0·13	0·646	0·626	—	—
0·43	0·604	0·589	—	—
0·50	0·596	—	—	0·614
0·55	0·590	—	—	0·614
1	0·542	—	0·559	0·547
1·5	0·500	—	—	0·486
1·6	0·492	0·521	—	—
2	0·465	—	0·452	0·458
3	0·410	—	0·407	—
4	0·368	—	—	0·341
6·5	0·288	—	—	0·284
11·5	0·212	—	—	0·198
23	0·13	—	0·116	—
49	0·07	—	0·080	—

Unter ξ' stehen analoge, mit Esterzusatz beobachtete Werte. Die Übereinstimmung ist wieder ziemlich angenähert vorhanden.

Guldberg und Waage haben in ihrer Schrift von 1867 ebenfalls dieselben Versuche herangezogen. Sie haben aber bei der Berechnung das Vorhandensein ziemlich grosser Nebenwirkungskoeffizienten angenommen, um ihre Rechnungen den Beobachtungen möglichst genau anzuschliessen. Indessen zeigen die vorstehenden Tabellen, dass auch die einfache Formel die Messungen, deren Genauigkeitsgrenze immerhin mehrere Prozente des Wertes beträgt, ziemlich genügend darzustellen vermag. Daher ist es wahrscheinlich, dass solche Nebenwirkungen zwar vorhanden sind, dass ihr Betrag aber zu klein ist, um auf die Hauptreaktion einen wesentlichen Einfluss auszuüben.

13. **Heterogenes Gleichgewicht zweiter Ordnung; erster Fall.** Wenn von den vier Stoffen, welche sich an einem Gleichgewichtszustand beteiligen, einer fest ist, so wird seine wirksame Menge konstant und die Bedingungsgleichung erhält eine einfachere Form. Wird z. B. der bisher mit q' bezeichnete Stoff fest, und setzen wir seine wirksame Menge gleich h', so erhalten wir die Gleichung für den Gleichgewichtszustand

$$C(p-\xi)(q-\xi) = C'(p'+\xi)h'$$

oder

$$\frac{(p-\xi)(q-\xi)}{p'+\xi} = \frac{C'h'}{C} = \text{konst.}$$

Im Falle, wo beim Anfang des Versuches $p = q = 1$ und $p' = o$ ist, geht die Gleichung über in

$$\frac{(1-\xi)^2}{\xi} = \frac{C'}{C}h'$$

und man kann, wenn $\frac{C'}{C}$ bekannt ist, h' bestimmen oder erhält bei bekanntem h' den Wert $\frac{C'}{C}$.

Noch einfacher ist der Fall, dass auf einen Überschuss des festen Stoffes der Stoff p' einwirkt, während $p = q = o$ ist. Man erhält dann

$$\frac{\xi^2}{1-\xi} = \frac{C'}{C}h'$$

woraus sich ebenso $\frac{C'}{C}$ oder h' finden lässt.

Der Fall tritt z. B. ein, wenn Calciumoxalat mit verdünnter Salzsäure behandelt wird. Ein Teil des festen Stoffes geht dabei in Lösung, und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen freier Oxalsäure, Chlorcalcium, Salzsäure und dem Calciumoxalat her.

In dies Gebiet gehören die meisten Fälle der von Bergmann unterschiedenen einfachen und doppelten Wahlverwandtschaft auf nassem Wege. Wenn man ein gelöstes Salz so durch eine freie Säure oder Basis zersetzt, dass sich ein Niederschlag ausscheidet, tritt jedesmal dieser Fall ein. Dabei ist es einerlei, ob der Niederschlag ein Salz ist, wie bei der Fällung von Chlorbaryum mit Schwefelsäure, oder eine freie Säure, wie bei der Zerlegung von Borax mit Salzsäure, oder endlich eine freie Base, wie bei der Wirkung von Ammoniak auf Eisensulfat; jedesmal ist das vorhandene Gleichgewicht von derselben Beschaffenheit.

Von dem Wirkungskoeffizienten des festen Stoffes hängt es ab, unter welchen Mengenverhältnissen das Gleichgewicht eintritt. Schreiben wir die Gleichung in der Form

$$C\frac{p-\xi}{p'+\xi} = C'\frac{h'}{q-\xi}$$

oder, indem wir $p-\xi = u_1$, $q-\xi = u_2$, $p'+\xi = u'_1$ setzen,

$$C\frac{u_1}{u'_1} = C'\frac{h'}{u_2}$$

so ergiebt sich, dass unter sonst gleichen Verhältnissen u_2 um so kleiner sein wird, je kleiner der Wirkungskoeffizient h' des festen Stoffes ist. Wenn man ausserdem u_1 gross gegen u'_1 macht, so kann sehr leicht u_2 auf einen so geringen Wert gebracht werden, dass er praktisch nicht von Null zu unterscheiden ist.

Um diese Erörterungen anschaulich zu machen, betrachten wir das Beispiel Chlorbaryum und Schwefelsäure, und zwar sei u_1 Schwefelsäure, u_2 Chlorbaryum, u'_1 Salzsäure und h' Baryumsulfat. Handelt es sich z. B. bei einer Analyse darum, den Baryumgehalt einer Lösung zu bestimmen, so wird man die entsprechende Menge Schwefelsäure hinzufügen und erhält das Gleichgewicht

$$C\frac{\text{Schwefelsäure}}{\text{Salzsäure}} = C'\frac{h'}{\text{Chlorbaryum}}.$$

Es wird also nicht alles Chlorbaryum zersetzt, sondern im Allgemeinen bleibt etwas davon in Lösung und macht die Analyse fehlerhaft. Da beim Baryumsulfat h' sehr klein ist, so ist auch die Menge des Chlorbaryums nicht gross. Um sie aber möglichst zu verkleinern, hat man links die Schwefelsäure möglichst zu vermehren und die Salzsäure zu vermindern.

Wenn umgekehrt Schwefelsäure bestimmt werden soll, so vertauschen wir die äusseren Glieder der Proportion und haben

$$C\frac{\text{Chlorbaryum}}{\text{Salzsäure}} = C'\frac{h'}{\text{Schwefelsäure}}.$$

Es bleibt also auch Schwefelsäure ungefällt, aber, da h' konstant ist, um so weniger, je mehr Chlorbaryum zugegen ist. In beiden Fällen ergiebt sich die Regel, dass man, um eine möglichst vollständige Reaktion zu erreichen, einen Überschuss des Fällungsmittels anwenden muss, wie das in der analytischen Praxis längst erkannt und gehandhabt worden ist.

14. **Der Wirkungskoeffizient.** Es ist schon früher hervorgehoben worden, dass der von der absoluten Menge unabhängige Wert der wirksamen Menge, mit welchem feste Stoffe sich an der Herstellung chemischer Gleichgewichtszustände beteiligen, und den wir den Wirkungskoeffizienten nennen wollen, nicht nur von der chemischen, sondern auch wesentlich von der physikalischen Beschaffenheit des festen Stoffes, insbesondere von der Krystallform, von etwaigen allotropen oder polymeren Zuständen, dem Gehalt an Krystallwasser und dergleichen abhängt. Auch bei den Gleichgewichtszuständen zweiter Ordnung machen

sich diese Umstände beständig geltend. Dadurch sind häufig die Ergebnisse von Versuchen, Affinitäts- und Massenwirkungsgesetze zu ermitteln, gestört worden.

Als ich[1]) z. B. hydratisches Schwefelzink, welches aus sehr verdünnter Zinkvitriollösung mit Schwefelammonium gefällt war, ungetrocknet mit halbnormaler Salzsäure bei Zimmertemperatur zusammenbrachte, stellte sich nach einigen Stunden ein Gleichgewichtszustand her; es waren 3·2 Hundertel der dem Chlorwasserstoff äquivalenten Menge von Zinksulfid in Lösung gegangen, indem dies sich in die entsprechende Menge Chlorzink und Schwefelwasserstoff umgesetzt hatte. Dieser Zustand blieb aber nicht bestehen; indem das Schwefelzink in Berührung mit der Flüssigkeit allmählich seine Beschaffenheit änderte (vermutlich durch Wasserverlust), bildete sich allmählich wieder Schwefelzink zurück, so dass nach einigen Tagen die aufgelöste Menge (welche durch jodometrische Titrierung des Schwefelwasserstoffs gemessen wurde) auf 2·4 Prozent zurückgegangen war.

Nach dem Trocknen des Schwefelzinks bei 100° stellte sich das Gleichgewicht erst ein, nachdem 3·6 Proz. in Lösung gegangen waren; als aber das Präparat im Schwefelwasserstoffstrome schwach geglüht war, wurden wieder nur 2·4 Proz. beobachtet und die in Lösung gehende Menge nahm mit der Zeit zu, bis 2·8 Proz. Jedes der Präparate aber gab mit verschiedenen Säuren proportionale Resultate, entsprechend der Theorie, indem die Konstante h' einen anderen Wert annahm.

15. **Oxalsaurer Kalk.** Auch liess sich an einem anderen Beispiel präziser zeigen,[2]) dass die Veränderlichkeit des Gleichgewichtszustandes in kausalem Zusammenhang mit der Beschaffenheit des festen Stoffes steht. Wenn Calciumoxalat mit einer Säure, z. B. Salzsäure zusammengebracht wird, so gehen je nach der Beschaffenheit derselben verschiedene Mengen in Lösung. Wendet man diesen Stoff so an, wie man ihn auf nassem Wege in der Wärme erhält, in der Zusammensetzung $CaC^2O^4.H^2O$, so löst halbnormale Salzsäure bei Zimmertemperatur 7·23 Proz. der äquivalenten Menge auf, und dies Gleichgewichtsverhältnis bleibt unverändert, wie lange man das Gemisch stehen lassen mag, wenn nur die Temperatur konstant bleibt. Es ist dabei gleichgültig, wie man das Oxalat dargestellt hat, wenn es nur dieselbe Zusammensetzung besitzt; Präparate aus Kalk und Oxalsäure, bei 100° oder bei Zimmertemperatur getrocknet, oder breiförmig angewandt, ferner solche, die durch

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 19, 478. 1879.

[2]) J. pr. Ch. (2) 22, 251. 1880.

Wechselwirkung von Chlorcalcium und Ammoniumoxalat erhalten waren, gaben alle dieselben Zahlen.

Auch ist es gleichgültig, ob man von Salzsäure und Calciumoxalat ausgeht, oder von Chlorcalcium und Oxalsäure. Als äquivalente Mengen der letztgenannten Stoffe in normaler Lösung zusammengebracht wurden, ergab sich nach 4 bis 6 Wochen ein Gehalt von 7·25 Proz. der genommenen Menge von Chlorcalcium und Oxalsäure in der Lösung, während ich von Salzsäure und Calciumoxalat ausgehend 7·23 Proz. gefunden hatte.

Wenn man durch Erwärmen eine grosse Menge des Oxalats in Lösung gebracht hat, und nun wieder abkühlt, so verhält sich die Flüssigkeit wie eine übersättigte Lösung. Sie setzt beständig Calciumoxalat ab, und nach einigen Tagen enthält sie wieder die fernerhin konstante Menge von 7·23 Proz.

Dieser konstante Zustand ist aber an die konstante Beschaffenheit des Calciumoxalats gebunden. Übergiesst man die bei 200° entwässerte Verbindung mit halbnormaler Salzsäure, so gehen über 9 Proz. in Lösung. Dieser Gehalt nimmt aber ab; nach 24 Stunden findet man wieder die konstante Zahl 7·2 Proz. und das ungelöste Calciumoxalat ist in einfach gewässertes übergegangen, wie die Analyse des Niederschlages ergiebt.

Wenn man kalte verdünnte Chlorcalciumlösungen mit Oxalsäure fällt so bleibt bei äquivalenten Verhältnissen der beiden viel mehr als 7·2 Proz. Oxalsäure in Lösung, etwa 11·3 Proz. nach 6 Stunden. Giesst man die klare Flüssigkeit ab, und behandelt den Niederschlag mit halbnormaler Salzsäure, so geht fast ebensoviel, 11·1 Proz., in Lösung. Der Niederschlag ist aber auch nicht $CaC^2O^4.H^2O$, sondern er enthält mehr Krystallwasser, nach einer Analyse zwischen 2 und 3 Atomen. Lässt man ihn unter der Flüssigkeit stehen, so wird die letztere immer ärmer an Oxalsäure und Chlorcalcium; nach 6 Wochen enthält sie nur noch 7·2 Proz. und dieser Gehalt ändert sich nicht mehr; gleichzeitig hat der feste Körper die Zusammensetzung $CaC^2O^4.H^2O$ angenommen. Es ist merkwürdig genug, dass hier ein wasserhaltiger Stoff unter einer verdünnten Lösung noch Wasser verliert.

16. **Die Massenwirkung.** Wenn zu der Salzsäure, welche zur Lösung des Calciumoxalats gebraucht wird, vorher Chlorcalcium oder Oxalsäure gesetzt wird, so löst sie viel weniger Oxalat auf. Die Gleichung erhält, wenn p die Menge des Zusatzes und ξ das gelöste Oxalat, d. h. die hinzukommende Menge Oxalsäure und Chlorcalcium bedeutet, während die Menge der Salzsäure $= 1$ gesetzt wird, folgende Form:

$$C \xi (p + \xi) = C' h' (1 - \xi)$$

oder

$$\frac{\xi (p + \xi)}{1 - \xi} = \frac{C' h'}{C}$$

Der Wert von ξ hat hier gegen früher das entgegengesetzte Zeichen, weil Calciumoxalat nicht gebildet, sondern zerlegt wird. Man sieht alsbald aus der Gleichung, dass äquivalente Zusätze von Oxalsäure oder Chlorcalcium den gleichen Einfluss ausüben müssen, und dass ξ um so kleiner ausfällt, je grösser p ist. Diese Schlussfolgerungen finden sich in einer Untersuchung bestätigt, welche ich[1]) über diesen Gegenstand angestellt habe. Es wurden in ein Kölbchen von 25 Cc Inhalt 5 Cc einer Salzsäure, welche 2·5 Äquivalente im Liter enthielt, und wechselnde Mengen Oxalsäure, resp. Chlorcalcium gebracht, das ganze auf 25 Cc verdünnt und bei konstanter Temperatur (20° und 100°) mit Calciumoxalat digeriert, bis das chemische Gleichgewicht eingetreten war, wozu nur kurze Zeit erforderlich ist. In der entstandenen Lösung wurde die aufgenommene Menge des Calciumoxalats bestimmt, indem entweder (bei Chlorcalciumüberschuss) die Flüssigkeit unmittelbar mit übermangansaurem Kali titriert wurde, oder (bei Oxalsäureüberschuss) mit Ammoniak das vorhandene Chlorcalcium als Oxalat gefällt und nach dem Auswaschen dieses gleichfalls massanalystisch bestimmt wurde. Auf diese Weise wurde die Grösse ξ der Gleichung erhalten.

Ich stelle nachstehend einen Teil der beobachteten Zahlen zusammen. Die Versuche wurden mit Salzsäure und Salpetersäure bei Verdünnungen von 2 und 10 l auf ein Grammäquivalent Säure, und bei den Temperaturen 20° und 100° ausgeführt. Um Nullen zu vermeiden, sind die Werte von ξ mit 100 multiplziert.

Salzsäure bei 20°, Verdünnung 2 l.

p	ξ_1	ξ_2	konst.
1·00	0·853	0·833	0·00868
0·50	1·315	1·316	0·00684
0·30	1·950	1·951	0·00635
0·20	2·607	2·621	0·00605
0·10	3·898	3·869	0·00564
0·05	5·005	4·992	0·00527
0·00	6·831	—	0·00500

Die Werte unter ξ_1 beziehen sich auf einen Zusatz von p Chlorcalcium, die unter ξ_2 auf einen solchen von Oxalsäure. Beide stimmen der Theorie gemäss gut überein.

[1]) J. pr. Ch. (2) 24, 486. 1881.

Salzsäure bei 20°, Verbindung 10 l.

p	ξ_1	ξ_2	konst.	
1·00	0·993	1·025	1·013	0·01013
0·50	1·622	1·622	0·841	0·00851
0·30	2·345	2·338	0·777	0·00777
0·20	3·112	3·106	0·742	0·00742
0·10	4·587	4·567	0·701	0·00701
0·05	5·873	5·872	0·678	0·00678
0·00	7·755	—	0·652	0·00652

Salzsäure bei 100°, Verdünnung 2 l.

p	ξ_1	ξ_2	konst.
1·00	9·54	9·23	115·5
0·50	13·63	13·52	100·4
0·30	16·55	16·52	92·3
0·20	18·57	18·41	88·0
0·10	20·88	20·92	81·5
0·05	22·42	22·37	79·2
0·00	23·92	—	75·4

Salzsäure bei 100°, Verdünnung 10 l.

p	ξ_1	ξ_2	konst.
1·00	10·82	10·85	134·5
0·50	15·01	15·18	115·4
0·30	18·16	17·94	106·7
0·20	20·36	20·13	103·2
0·10	22·76	22·81	96·5
0·05	24·41	24·25	95·0
0·00	26·17	—	92·8

Salpetersäure bei 20°, Verdünnung 2 l.

p	ξ_1	ξ_2	konst.
1·00	0·982	0·980	1·001
0·50	1·537	1·522	0·805
0·30	2·267	2·180	0·749
0·20	2·941	2·917	0·695
0·10	4·342	4·333	0·646
0·05	5·540	5·504	0·618
0·00	7·262	—	0·569

Salpetersäure bei 20°, Verdünnung 10 l.

p	ξ_1	ξ_2	konst.
1·00	1·048	1·065	1·070
0·50	1·709	1·728	0·899
0·30	2·456	2·468	0·817
0·20	3·246	3·238	0·780
0·10	4·731	4·726	0·732
0·05	6·024	6·022	0·707
0·00	7·961	—	0·689

Salpetersäure bei 100°, Verdünnung 2 l.

p	ξ_1	ξ_2	konst.
1·00	10·12	9·85	124·0
0·50	14·21	14·09	106·3
0·30	17·07	16·97	96·9
0·20	18·95	18·82	91·1
0·10	21·39	21·41	85·4
0·05	22·94	23·05	83·2
0·00	24·52	—	79·7

Salpetersäure bei 100°, Verdünnung 10 l.

p	ξ_1	ξ_2	konst.
1·00	10·87	11·14	135·2
0·50	15·26	15·23	117·5
0·30	18·15	18·13	106·8
0·20	20·31	20·16	102·7
0·10	22·90	22·49	97·7
0·05	24·26	24·28	93·7
0·00	26·04	—	91·7

Die letzte Spalte der vorliegenden Tabelle enthält unter der Überschrift konst. die Funktion $\frac{C'}{C} h'$,[1]) welche der Theorie nach konstant sein sollte. Sie ist es nicht, und somit zeigt sich hier eine Ausnahme. Die Erklärung derselben macht Schwierigkeiten, die später zum Teil erledigt werden sollen. Hier will ich nur hervorheben, dass die wirksamen Mengen des Chlorcalciums und der Oxalsäure innerhalb sehr weiter Grenzen verschieden sind, in der ersten Tabelle z. B. zwischen 0·008 und 0·992, also um das hundertfache. Die Theorie macht die Voraussetzung, dass die wirksame Menge dem Gehalt proportional sei, dass also das Wasser nur mechanisch wirke, indem es die Molekeln von einander entfernt. Diese Annahme ist offenbar nur in erster Annäherung zulässig, da das Wasser stets eine, wenn auch oft geringe spezifische Wirkung ausüben muss.

Ein zweiter Umstand, dessen Berücksichtigung bisher gleichfalls nicht möglich war, liegt in der Frage, wieweit verschiedene gleichzeitig vorhandene Stoffe unabhängig von einander wirken. Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass Nebenreaktionen und gegenseitige Beeinflussungen niemals fehlen, wenn sie auch oft so in den Hintergrund treten, dass ihre Einflüsse innerhalb der Versuchsfehler bleiben. Ändern sich die Verhältnisse der wirkenden Stoffe aber wie im vorliegenden

---

[1]) Die Zahlen sind gleichfalls mit 100 multipliziert.

Falle, in sehr starkem Masse, so können sie erhebliche Werte annehmen.

Ich habe geglaubt bei der Entwicklung der Theorie der Massenwirkung auch auf die Schwierigkeiten hinweisen zu müssen, welchen sie begegnet, denn an solchen Punkten entwickeln sich die Sprösslinge neuer Vervollständigungen oder Vervollkommnungen einer entwicklungsfähigen Theorie. Die einfache Massenwirkungsformel spielt in der chemischen Mechanik die Rolle, wie das Newtonsche Gravitationsgesetz in der himmlischen Mechanik. Man fühlt sich nicht verpflichtet, dasselbe in Zweifel zu ziehen, weil etwa die Bewegungen des Enckeschen Kometen mit den gewöhnlichen Erscheinungsformen des Gesetzes nicht im Einklang stehen, sondern man sucht die Gründe auf, welche die Abweichung verursachen. Ebenso ist das Massenwirkungsgesetz auf so mannigfaltige Weise bestätigt worden, dass eine gelegentliche Abweichung von demselben nicht berechtigt es für nicht stichhaltig zu erklären, sondern nur zeigt, dass die vereinfachenden Voraussetzungen, unter denen die Formeln abgeleitet wurden, nicht mehr zutreffen. So können die Planetenbahnen in erster Annäherung als Ellipsen angesehen werden, während für genaue Rechnungen, und in bestimmten Fällen auch selbst für eine Annäherungsrechnung diese Voraussetzung nicht zulässig ist.

17. **Heterogenes Gleichgewicht, zweiter Fall.** Sind zwei der wirkenden Stoffe fest, so geht die allgemeine Formel

$$C(p-\xi)(q-\xi) = C'(p'+\xi)(q'+\xi)$$

über in

$$C(p-\xi)h = C'(p'+\xi)h'$$

wo h und h' die Wirkungskoeffizienten der beiden festen Stoffe sind. Wird $p-\xi = u$ und $p'-\xi = u'$ gesetzt, so folgt

$$\frac{u}{u'} = \frac{C'h'}{Ch} = \text{konst.}$$

d. h. Gleichgewicht findet statt, wenn die wirksamen Mengen der beiden flüssigen oder gasförmigen Stoffe in einem bestimmten Verhältnis stehen, unabhängig von den absoluten oder relativen Mengen der beiden festen Stoffe.

Der erste hierhergehörige Fall, welcher mit Genauigkeit beobachtet worden ist, ist die von Deville studierte Wechselwirkung zwischen Eisen, Wasserdampf, Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff.[1] Deville hat die von ihm beobachteten Erscheinungen als einen Beweis gegen die Richtigkeit

[1] C. r. 70, 1105; 1201; ib. 71, 30. 1871. Auch L. A. 157, 71. 1871.

der Bertholletschen Anschauungen angesehen, er schrieb: „Ich habe . . . gezeigt, dass der Einfluss der Massen oder richtiger des Verhältnisses der Gewichte der auf einander wirkenden Substanzen in fast absoluter Weise bei der Deutung der chemischen Erscheinungen beseitigt werden müsse, denn in allen Fällen, in welchen man sie durch einen prüfenden Versuch oder eine genaue Messung kontrollieren konnte, hat sich diese Vorstellung als unrichtig erwiesen . . . . Meine Versuche gestatten mir, definitiv eine unbestimmte und irrige Anschauung zu verwerfen, welche dessenungeachtet angenommen worden ist, ohne dass man irgend einen Beweis zur Unterstützung derselben gefordert hätte."

Es ist ein eigentümliches Schicksal, dass Berthollet gerade bei seinen Landsleuten den energischsten Widerspruch gefunden hat. Dumas, Deville und jetzt Berthelot haben nach Kräften dazu beigetragen, die Annahme seiner Prinzipien zu erschweren; zu verhindern haben sie sie freilich nicht vermocht. Auch Devilles Versuche entsprechen durchaus dem Gesetze der Massenwirkung.

Deville brachte in eine Röhre, welche durch geeignete Vorrichtungen auf Temperaturen zwischen 200° und 1600° gehalten werden konnte, ein Schiffchen mit schwammförmigen Eisen, und verband das eine Ende derselben mit einer Retorte, welche Wasser enthielt, das andere Ende mit einer Quecksilberluftpumpe und einem Manometer.

Wenn zuerst ein Vakuum hergestellt, und dabei sowohl die Retorte wie auch das Rohr bei konstanter Temperatur gehalten wurden, so stellte sich im Apparat ein Druck her, welcher aus dem des Wasserdampfes bei der Temperatur der Retorte (0° in einer und etwa 10° in einer anderen Versuchsreihe) und dem des freigewordenen Wasserstoffs bestand. Der letztere war um so höher, je niedriger die Temperatur war In der nachstehenden Tabelle stehen unter t die Temperaturen des Rohres, unter p_1 die des Wasserstoffes. Nach der Theorie müssen die Verhältnisse $\frac{p_1}{p_2}$ bei derselben Temperatur konstant sein, wie sich auch bei den vergleichbaren Versuchen annähernd erkennen lässt.

t	p_1	p_2	$\frac{p_1}{p_2}$	p_1	p_2	$\frac{p_1}{p_2}$
200°	0·46	9·59	0·048	0·97	19·53	0·050
265°	0·46	6·42	0·072	1·57	23·51	0·067
360°	0·46	4·04	0·114	0·95	7·63	0·124
440°	0·46	2·58	0·178	1·01	5·79	0·174
860°	0·46	1·28	0·36	1·30	2·39	0·54
1040°	0·46	0·92	0·50	1·27	1·91	0·66
1600°	0·46	0·51	0·90	1·63	1·17	1·40

Die zu derselben Temperatur gehörenden Werte von $\frac{p_1}{p_2}$ der vierten und siebenten Spalte stimmen genügend mit einander überein; nur bei den höchsten Temperaturen sind sie etwas verschieden, doch dürfte es gerade hier sehr zweifelhaft sein, ob es gelungen ist, das Wasser in der Retorte trotz der Umgebung mit Eis genau auf 0° und bei dem Dampfdruck 0·46 cm zu halten. Nimmt man einen Fehler von 0·1 cm im Dampfdruck desselben an, so verschwindet der Unterschied beider Quotienten bei 1600°.

Die allgemeinen Erscheinungen, welche die Gleichgewichtszustände begleiten, sind dieselben, wie sie schon früher bei den Erscheinungen des heterogenen Gleichgewichts erster Ordnung geschildert wurden (S. 646), so dass ich sie hier nicht eingehend zu beschreiben brauche. Insbesondere wird derselbe Endzustand erreicht, ob man von Wasserdampf und Eisen, oder von Wasserstoff und Eisenoxyd ausgeht, wenn es nur eben dasselbe Oxyd ist, welches bei der ersten Wirkung erzeugt wird. Dasselbe ist amorph, von schwarzer Farbe und entspricht der Zusammensetzung Fe^4O^5 oder $2FeO.Fe^2O^3$. Eisensesquioxyd, Fe^2O^3 zeigt dagegen ganz andere Verhältnisse; es geht indessen bei der Reduktion alsbald in Fe^4O^5 über. Deville hat besondere Aufmerksamkeit darauf gerichtet, dass die Menge und das relative Verhältnis von Eisen und Oxyd möglichst verschieden war, und unabhängig von demselben den konstanten Zersetzungsdruck konstatieren können.

18. **Versuche von Guldberg und Waage.** Ein zweiter Fall, welcher hierher gehört, ist die Einwirkung löslicher Salze auf unlösliche, speziell die von Alkalicarbonaten auf Baryumsulfat. Guldberg und Waage, welche diese Reaktion in Hinblick auf die Massenwirkung untersuchten,[1]) kamen schon 1867 zu dem Ergebnis, dass nach Eintritt des Gleichgewichts die Menge der löslichen Salze in einem konstanten Verhältnis stehen, unabhängig von den Mengen der unlöslichen Salze.[2]) Als z. B. die nachstehend unter p verzeichneten Mengen Kaliumcarbonat zusammen mit den unter p′ angegebenen Mengen Kaliumsulfat auf Baryumsulfat einwirkten, waren nach Eintritt des Gleichgewichts die Mengen ξ des Carbonats in Sulfat übergegangen. Ich füge das Verhältnis $p - \xi : p' + \xi$ des schliesslich vorhandenen Carbonats zum Sulfat hinzu

[1]) Études p. 13.

[2]) ib. S. 7.

p	p′	ξ	Verhältnis
200	0	39·5	4·06
250	0	50·0	4·00
350	0	71·9	3·87
250	25	30·0	4·00
300	25	40·8	3·94
200	50	0·5	3·95

Die Zahlen der letzten Spalte erweisen sich, der Theorie entsprechend, nahezu konstant. Gleiches ergaben Versuche mit Natriumcarbonat,[1]) die ich mit übereinstimmender Bezeichnung folgen lasse

p	p′	ξ	Verhältnis
500	0	83·7	4·97
350	0	60·5	4·79
200	0	33·7	4·93
100	0	15·7	5·37
300	29·6	23·4	5·22
386	29·6	43·8	4·66
410	29·6	44·0	5·31
473	29·6	55·8	4·88

Auch hier zeigt sich die letzte Spalte annähernd konstant; zwar sind die Abweichungen ziemlich gross, doch sind sie unregelmässig verteilt und rühren daher von Versuchsfehlern her.

19. **Heterogenes Gleichgewicht zweiter Ordnung; dritter Fall.** Das einfachste Ergebnis wird erhalten, wenn von den vier miteinander in Wechselwirkung tretenden Stoffen drei fest sind. Indem die wirkenden Mengen derselben konstant werden, muss es auch die des vierten Stoffes sein. Unter gegebenen Umständen giebt es also nur eine wirkende Menge des flüssigen oder gasförmigen Stoffes, bei welcher Gleichgewicht besteht, unabhängig von den Mengen der drei festen Stoffe. Damit schliesst sich dieser Fall in seiner Gesetzmässigkeit ganz den heterogenen Gleichgewichtszuständen erster Ordnung an.

Die experimentelle Untersuchung eines hierher gehörenden Vorganges ist erst in neuester Zeit von F. Isambert ausgeführt worden.[2]) Derselbe erhitzte Chlorammonium mit Bleioxyd und erhielt für jede Temperatur einen konstanten Druck des entwickelten Ammoniaks, welcher von der Menge der festen Stoffe: Bleioxyd, Chlorammonium und Bleichlorid (vielleicht Oxychlorid) ganz unabhängig war. Die erhaltenen Druckgrössen betrugen

[1]) J. pr. Ch. (2) 19, 92. 1879.

[2]) C. r. 102, 1313 1886.

Temperatur	Druck
17° 5	19·6 cm
27° 0	22·0 „
36° 3	59·9 „
48° 9	92·9 „

Der Atmosphärendruck wird bei etwa 42° erreicht.

Drittes Kapitel. Dissociation.

1. **Das Dissociationsgleichgewicht.** Eine besondere Klasse von chemischen Gleichgewichtszuständen tritt bei dem durch die Wärme bewirkten Zerfall gewisser Verbindungen in einfache Bestandteile ein. Diese Vorgänge sind alle dadurch charakterisiert, dass sie mit einer Aenderung der Zahl der Molekeln verbunden sind, so dass sie nie ohne Volumänderung verlaufen. Dem entsprechend zeigen sie eine allgemeine Abhängigkeit vom Druck.

Die Gesetze, welchen diese Zustände unterworfen sind, sind nichts als besondere Fälle der im vorigen Kapitel entwickelten Gleichgewichtsgleichungen zweiter und höherer Ordnung. Sie nehmen nur dadurch etwas veränderte Gestalten an, dass jedesmal einige der Veränderlichen entweder identisch werden, oder verschwinden. Somit hätten die in diesem Kapitel zu behandelnden Gegenstände schon im vorigen erledigt werden können, doch erschien es zweckmässig, die Dissociationserscheinungen besonders zu besprechen, weil immerhin einige Eigentümlichkeiten von beachtenswerter Art sich darbieten.

2. **Heterogene Systeme, erster Fall.** Die einfachsten Verhältnisse der Dissociation zeigen sich, wenn ein fester Stoff in einen festen und einen gasförmigen zerfällt; auch würde, wie berichtet (S. 588) das Dissociationsgesetz an einem solchen Falle aufgefunden. Debray erhitzte[1]) Kalkspath in einem Porzellangefäss, das mit einem Manometer und einer Quecksilberluftpumpe verbunden war, auf Temperaturen von 350°, 440°, 860° und 1040° in den Dämpfen von Quecksilber, Schwefel, Cadmium und Zink. Bei 350° fand keine, bei 440° spurenweise Zersetzung statt. Bei 860° entwickelte sich reichlich Kohlensäure. Wurde diese fortgeschafft, so entstand neue, und zwar in solcher Menge, dass der vorhandene Raum bis zu einem Druck von 8·5 cm Quecksilber angefüllt war; alsdann hörte die Zersetzung auf. Bei 1040° betrug der

[1]) C. r. 64, 603. 1867.

Druck der Kohlensäure 52 cm. Bei diesen Temperaturen kann man Kalk und Kohlensäure sowohl trennen als verbinden. Erhält man den Druck dauernd unterhalb der entsprechenden Dissociationsspannung, so zerfällt das Calciumcarbonat vollständig, erhöht man ihn darüber, so wird Kohlensäure aufgenommen.

Die Theorie dieses Falles ist eine sehr einfache. Es verlaufen neben einander die entgegengesetzten Vorgänge des Zerfalls des Calciumcarbonats in Kalk- und Kohlensäure, und der Rückbildung desselben aus diesen Bestandteilen; Gleichgewicht tritt ein, wenn die Geschwindigkeit beider Vorgänge gleich gross geworden ist. Ist u die wirksame Menge des Calciumcarbonats, u_1 die des Kalks und u_2 die der Kohlensäure nach eingetretenem Gleichgewicht, so gilt

$$C u = C_1 u_1 . u_2 .$$

Nun sind die wirksamen Mengen fester Körper von deren Menge unabhängig; in der Gleichung ist daher u und u_1 in Bezug auf die Menge konstant. Somit muss auch u_2 konstant sein für jede beliebige Menge von Kalk und Calciumkarbonat. Es bedeutet u_2 die wirksame Menge, d. h. die in der Volumeinheit enthaltene Menge der Kohlensäure oder ihre Dichte; dieser ist der Druck proportional, und somit folgt, dass unabhängig von der Menge der festen Stoffe so lange Kohlensäure frei wird, bis ein bestimmter Druck sich eingestellt hat.

Die Geschwindigkeitskonstanten ändern sich bei steigender Temperatur in dem Sinne, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit C des Carbonats schnell zunimmt, während die Geschwindigkeit der Rückbildung erst langsam zunimmt und dann abnimmt. In der Gleichung

$$\frac{C u}{C_1 u_1} = u_2$$

nimmt, da u und u_1 konstant sind, der Ausdruck links mit steigender Temperatur erst langsam und dann immer schneller zu, und daher auch u_2: der Zersetzungsdruck der Kohlensäure wächst zunehmend bei steigender Temperatur. Ein Mass dieses Vorganges lässt sich aus der Theorie der Massenwirkung nicht gewinnen, wohl aber ergiebt sich ein solches durch Anwendung der mechanischen Wärmetheorie, wie später gezeigt werden soll.

3. **Bemerkung.** Der Zerfall des Kalkspathes und seine Rückbildung ist kein so einfacher Vorgang, wie vorstehend angenommen wurde. Weinhold hat [1]) bei einer Wiederholung der Versuche von Debray nicht

[1]) Pogg. 149, 221. 1879.

dieselben Zahlen, wie dieser finden können, sondern viel grössere erhalten, welche auch nicht konstant waren. Auch hat Raoult[1]) gezeigt, dass Kalk bei Rotglut nur die Hälfte der zur Bildung von normalem Carbonat erforderlichen Kohlensäure mit Leichtigkeit aufnimmt, und ein drittes Viertel schwer; das vierte Viertel wird überhaupt nicht aufgenommen. Auch hängt dieser Vorgang sehr davon ab, auf welche Temperatur der Kalk vorher gebracht war; je stärkere Glut er erfahren hat, um so geringer ist seine Fähigkeit, sich mit Kohlensäure zu verbinden.

Vermutlich hatte Debray von vornherein so viel Kohlensäure entfernt, dass weniger als die Hälfte nachblieb; dann sind die konstanten Zersetzungsspannungen erklärlich.

4. **Krystallwasserhaltige Salze.** Debray brachte bald nach der Mitteilung seiner Versuche am Kalkspath eine Reihe analoger Messungen[2]) an einem Material bei, welches viel leichtere Messungen ermöglichte. Es war das ein krystallwasserhaltiges Salz, das gewöhnliche phosphorsaure Natron, $Na^2HPO^4.12H^2O$.

Schon Mitscherlich[3]) hat den Versuch gemacht, einen Glaubersalzkrystall in ein Barometer zu bringen, und den Dampfdruck des Wassers aus demselben mit dem des reinen Wassers zu vergleichen; er fand ihn nur $\frac{5}{8}$ so gross. Später hat G. Wiedemann derartige Bestimmungen in grösserer Zahl ausgeführt, deren Ergebnisse[4]) alsbald mitgeteilt werden sollen.

Die Versuche von Debray ergaben, dass das krystallisierte phosphorsaure Natron bei bestimmter Temperatur einen bestimmten Dampfdruck hat, unabhängig von der Menge des verdampften Wassers. Diese Unabhängigkeit dauert indessen nur so lange, bis fünf Atome Wasser verdampft sind; darüber zeigt sich ein viel geringerer Dampfdruck. Debray führt dies darauf zurück, dass nach dem Verdampfen der fünf ersten Wasseratome das Salz $Na^2HPO^4.7H^2O$ entstanden sei, welches man bei Temperaturen über 30^0 aus der Lösung krystallisiert erhalten kann. Doch ist allerdings noch nicht bewiesen, dass beim Verwittern des gewöhnlichen Salzes das mit $7H^2O$ entsteht, dessen Bildung sonst an höhere Temperaturen geknüpft ist. Nach den kalorimetischen Messungen Thomsens (S. 179) sind vielmehr die 10 letzten Wasseratome gleichmässig gebunden, und nur die zwei ersten anders. Eine erneute

---

[1]) C. r. 92, 189. 1881.
[2]) C. r. 66, 194. 1868.
[3]) Lehrb. d. Chemie 565. 1844.
[4]) Pogg. Jubelbd. 474. 1874 und J. pr. Ch. (2) 9, 338. 1874.

Untersuchung wäre wünschenswert; inzwischen sollen die Zahlen von Debray mitgeteilt werden.

Temp.	p_1	r_1	p_2	r_2
12° 3	0·74 cm	0·694	0·48 cm	0·452
16° 3	0·99 „	0·717	0·69 „	0·500
20° 7	1·41 „	0·776	0·94 „	0·517
24° 9	1·82 „	0·777	1·29 „	0·551
31° 5	3·02 „	0·819	2·13 „	0·618
36° 4	3·95 „	0·877	3·05 „	0·678
40° 0	5·00 „	0·901	4.12 „	0·750

Unter p_1 und p_2 sind die Dampfdrucke des wasserreichen und des wasserarmen Salzes mitgeteilt, unter r_1 und r_2 die Verhältnisse dieser Werte zum Dampfdruck des Wassers bei gleicher Temperatur.

Die Messungen von G. Wiedemann[1]) beziehen sich auf einige Sulfate der Magnesiareihe; ich stelle die Temperaturen und zugehörigen Dampfdrucke in Centimetern Quecksilber zusammen.

$MgSO^4.7H^2O$		$ZnSO^4.7H^2O$		$CoSO^4.7H^2O$	
t	p	t	p	t	p
24° 3	1·78	16° 5	1·40	22° 1	1·59
29° 8	2·65	22° 0	1·97	25° 1	1·73
35° 0	3·56	30° 0	3·15	30° 2	2·47
40° 2	4·63	34° 5	4·07	35° 0	3·46
45° 4	6·09	40° 0	5·49	40° 0	4·74
51° 9	8·19	45° 0	7·14	45° 0	6·23
61° 2	12·92	50° 0	9·29	50° 0	7·85
61° 8	13·25	55° 0	11·75	55° 0	10·60
70° 2	18·89	60° 0	14·88	60° 0	13·34
80° 0	27·6	66° 0	19·55	64° 9	16·58
		70° 0	23·31	70° 0	20·72
		75° 0	23·85	75° 0	25·26
		78° 8	33·78	80° 0	30·64
		85° 5	44·16	85° 0	37·74
		88° 0	48·67	90° 0	44·79

$NiSO^4.7H^2O$		$FeSO^4.7H^2O$	
t	p	t	p
20° 2	1·65	21° 0	1·33
25° 0	1·93	25° 5	1·69
30° 0	2·63	29° 9	2·12
35° 0	3·64	36° 3	3·01
40° 0	4·69	40° 4	4·11
45° 0	6·01	45° 0	5·51
50° 0	8·14	50° 0	7·48

[1]) Pogg. Jubelbd. 474. 1874.

$NiSO^4.7H^2O$		$FeSO^4.7H^2O$	
t	p	t	p
56° 0	10·82	56° 3	10·91
60° 0	13·06	59° 9	12·87
65° 0	16·38	65° 0	16·34
70° 0	20·43	70° 0	20·52
75° 0	24·96	75° 0	26·39
80° 1	30·69	80° 0	32·19
85° 2	36·85	85° 0	39·77
90° 0	43·68	90° 0	47·82
		93° 0	54·89

Magnesiumsulfat zeigt bei 60° ein plötzliches Wachsen des Druckes. Zinksulfat schmilzt bei 70° 5, Nickelsulfat backt bei 85° zusammen, Eisensulfat wird bei 73° weiss, sintert bei 80° und schmilzt bei 90°.

Wiedemann betont, dass man konstante Resultate nur dann erhalten könne, wenn man die Salze sorgfältig von allem hygroskopischen Wasser und von eingeschlossener Mutterlauge befreit. Die oben mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte mehrerer Versuchsreihen, in welchen das Verhältnis der Salzmengen zu dem Volum des leeren Raumes verschieden war.

Die Druckkurven der verschiedenen Salze kreuzen sich, so dass die Reihenfolge bei verschiedenen Temperaturen verschieden ist. Ueber dem Schmelzpunkt zeigen die Drucke ein beschleunigtes Anwachsen entsprechend einer später zu erörternden Konsequenz der mechanischen Wärmetheorie.

5. **Einwendungen.** Gegen die Ergebnisse von Debray und Wiedemann machten Precht und Kraut[1]) einerseits und A. Naumann[2]) andererseits geltend, dass der Druck nicht von der Menge des Salzes unabhängig sei, und dass sich überhaupt kein konstanter Dissociationsdruck herstellen lasse.

Wiedemann hatte so grosse Salzmengen angewendet, dass in seinen Apparaten die Salze weniger als ein Prozent ihres Wassergehaltes verloren; ein Einfluss der Menge wäre daher, selbst wenn er vorhanden war, unmerklich geblieben. Precht und Kraut benutzten deshalb viel weniger Salz, verfielen aber dabei in den Fehler, zu wenig anzuwenden, so dass der Wassergehalt desselben überhaupt nicht ausreichte, um den gebotenen Raum bis zum Maximum des Dampfdrucks auszufüllen. Dass alsdann keine von der Salzmenge unabhängigen Druckgrössen beobachtet

[1]) L. A. 178, 129. 1875.

[2]) B. B. 7, 1573. 1874.

werden konnten, ist natürlich, weil eben nur die Maximaldrucke von der Menge unabhängig sind.

Naumann, welcher gar keinen konstanten Druck beobachten konnte, hatte seine Versuche so eingerichtet, dass das Eintreten der konstanten Maximalspannung auf das äusserste erschwert war.[1] Er arbeitete mit Kupfervitriol und wendete jedesmal ganze Krystalle an, deren Oberfläche eine relativ sehr kleine ist. In dem ziemlich grossen Vacuum bei 78° verlor zunächst die Oberfläche des Krystalls das Wasser, welches nicht ausreichte, um den Maximaldruck herzustellen. Alsdann begannen die mehr nach innen gelegenen Teile ihr Wasser abzugeben, ein Vorgang, der um so langsamer verlaufen musste, je dicker die äussere entwässerte Schicht wurde. Wenn inzwischen die Temperatur sank, so konnte das Wasser von der kleinen Oberfläche nur unvollständig aufgenommen werden und der Dampfdruck blieb grösser, als der Maximalspannung entsprach. Kurz, wenn der Autor sich die Aufgabe gestellt hätte, die Umstände zu ermitteln, welche die Bestimmung der Zersetzungsspannungen erschweren, so wären die Versuche völlig zweckentsprechend angeordnet gewesen; zur Beantwortung der Frage, ob das eine konstante Zersetzungsspannung giebt, war das Gegenteil der Fall.

Das sehr ausführliche Zahlenmaterial, welches der Autor mitteilt, hat demnach nur einen negativen Wert. Aus einem Versuch,[2] welchen Naumann mit zerriebenen Krystallen anstellte, hätte er übrigens schon die Umstände erkennen können, unter welchen konstante Werte erhalten werden, denn die Drucke, welche zwischen 77°8 und 78°3 beobachtet wurden, stimmten innerhalb eines Millimeters überein, mit Ausnahme der ersten Beobachtung, bei welcher der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht war.

6. **Versuche von A. H. Pareau.** Die letzten Zweifel über die thatsächliche Konstanz der Zersetzungsspannung krystallwasserhaltiger Salze wurden durch eine Arbeit von A. H. Pareau[3] zerstreut. Derselbe brachte eine gewogene Menge krystallwasserhaltigen Salzes in ein Fläschchen, welches durch einen Schliff und einen Dreiweghahn mit dem oberen Teil einer in Millimeter geteilten Messglocke verbunden war. Diese kommunizierte durch einen Gummischlauch mit einem zweiten Gefäss nach Art einer Geisslerschen Quecksilberluftpumpe, so dass man sowohl Druckmessungen vornehmen, wie auch Luft oder Wasserdampf nach Bedarf unter Benutzung des Dreiweghahnes aus dem Fläschchen

[1]) Vgl. A. H. Pareau, Wied. 1, 47. 1877.
[2]) l. c. S. 1582.
[3]) Wied. 1, 39. 1877.

auspumpen konnte. Mit Hilfe dieser Vorrichtung konnte eine gegebene Salzprobe nach Belieben, und in gemessener Weise entwässert werden.

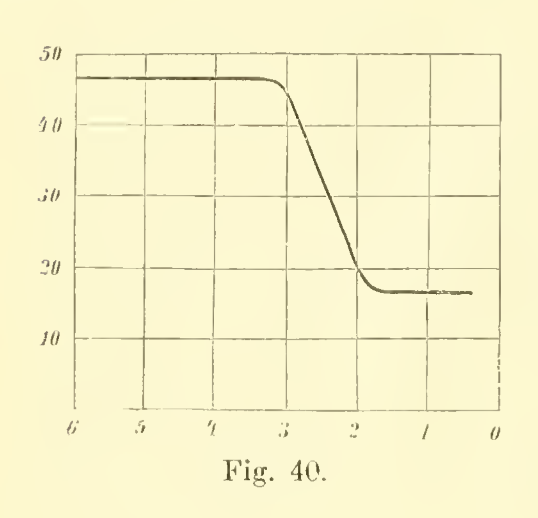


Fig. 40.

Die Resultate waren von denen Debrays und Wiedemanns nicht verschieden, die Zersetzungsspannung blieb dieselbe, unabhängig von dem zersetzten Anteil. Nur ergab sich beim Strontiumchlorid, $Sr\,Cl^2 . 6\,H^2\,O$, nachdem das Wasser bis auf 2 bis $3\,H^2\,O$ entfernt war, ein ganz anderer, und zwar viel kleinerer Druck, welcher aber auch seinerseits konstant war. Die beistehende Fig. 40 veranschaulicht dies Verhalten; die Ordinaten sind die Dampfdrucke bei 59° 9, die Abscissen die Mengen des Krystallwassers in Molekeln.

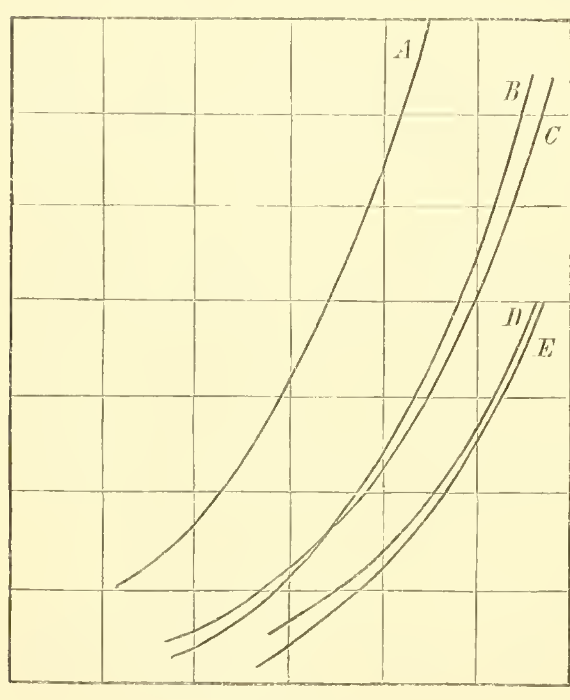


Fig. 41.

Die Dampfdruckwerte, welche der Autor beobachtete, sind in Fig. 41 dargestellt. Die Kurve A gilt für Wasser, B für Chlorstrontium mit $6\,H^2\,O$, C für Kupfersulfat mit $5\,H^2\,O$, D für Uranylsulfat mit $3\,H^2\,O$ und E für Chlorbaryum mit $2\,H^2\,O$. Der Autor vermutet, dass die Zersetzungsspannung wesentlich von der Zahl der Krystallwasseratome abhängig ist.

7. Ammoniakverbindungen von Metallchloriden. Ein Material, an welchem die Konstanz des Dissociationsdruckes sich leichter, als bei wasserhaltigen Salzen beweisen lässt, bot sich Isambert[1]) in den Verbindungen, welche zahlreiche Metallchloride mit gasförmigem Ammoniak eingehen.

Chlorsilber verbindet sich mit Ammoniak über 20° in dem Verhältnis $2\,Ag\,Cl . 3\,N\,H^3$. Unterhalb 15° erhält man eine doppelt so ammoniakreiche Verbindung, $Ag\,Cl \cdot 3\,N\,H^3$. Beide haben bei konstanter

[1]) C. r. 66, 1259. 1868.

Temperatur eine konstante Spannung, die zweite eine viel grössere als die erste. Der Wert derselben ist unabhängig von dem zersetzten Anteil. Wenn man der Verbindung $AgCl \cdot 3NH^3$ successive bei konstanter Temperatur Ammoniak entzieht, so stellt sich stets derselbe Druck wieder her, bis die Hälfte alles Ammoniaks entfernt ist, alsdann tritt ein neuer, kleinerer Druck auf, welcher wieder konstant bleibt, so lange überhaupt noch Ammoniak genug da ist, um den gegebenen Raum unter diesem Druck zu füllen.

Der Zersetzungsdruck der Verbindung $AgCl.3NH^3$ beträgt bei 21° schon 80 cm; die Verbindung kann sich daher bei dieser Temperatur nicht mehr aus Ammoniak unter Atmosphärendruck bilden. Bei 68° erreicht auch die Verbindung $2AgCl.3NH^3$ den Druck der Atmosphäre, und deshalb nimmt Chlorsilber bei dieser Temperatur kein Ammoniak auf.

Ähnlich verhalten sich die folgenden Verbindungen, welche Isambert untersucht hat: $CaCl^2.2NH^3$; $CaCl^2.4NH^3$; $CaCl^2.8NH^3$; $CaJ^2.6NH^3$; $ZnCl^2.6NH^3$ und $ZnCl^2.2NH^3$; $MgCl^2.6NH^3$ und $MgCl^2.3NH^3$; $HgCl.NH^3$.

Charakteristisch verschieden vom Verhalten dieser Verbindungen nach festen Verhältnissen ist das, welches poröse Stoffe, welche Gase adsorbiert haben, aufweisen. Bei Kohle, welche mit Ammoniak beladen ist, lässt sich von einem konstanten Druck, der vom Volum unabhängig ist, nichts bemerken; derselbe nimmt bei konstanter Temperatur stetig ab in dem Masse, wie man Ammoniak entfernt. Aehnlich verhält sich eine wässerige Ammoniaklösung, und Isambert schliesst daraus, dass in ihr nicht das Ammoniak als Hydroxyd, NH^4OH, enthalten ist.

Die von Isambert beobachteten Dissociationsdrucke sind nachstehend zusammengestellt. [1])

$AgCl.3NH^2$		$2AgCl.3NH^3$		$CaCl^2.8NH^3$	
0° 0	29·3	20° 0	9·3	10° 4	23·1
10° 6	50·5	31° 0	12·5	16° 0	32·0
17° 5	65·5	47° 0	26·8	20° 4	39·0
24° 0	93·7	58° 5	52·8	25° 8	54·1
28° 0	135·5	69° 0	78·6	30° 6	60·7
34° 2	171·3	71° 5	94·6	34° 8	87·1
48° 5	241·4	77° 5	119·8	39° 0	108·1
51° 5	413·2	83° 5	159·3	43° 5	145·1
54° 0	464·1	86° 1	181·3	46° 2	155·1
57° 0	488·0*	88° 5	201·3	53° 5	191·6
		103° 0	488·0*		

* Das Ammoniak verflüssigt sich.

[1]) Ich entnehme die Zahlen einer Abhandlung von Ditte (Encycl. chim. I, 1, 593), da mir das Original nicht zu Gebote steht.

$CaCl^2.4NH^3$	
10° 0	12·8
11° 0	14·5
26° 4	31·8
37° 0	59·1
46° 0	94·3
53° 0	121·8

$CaJ^2.6NH^3$	
108° 0	10·4
115° 0	13·8
126° 0	17·4
131° 0	21·4
140° 5	36·6
153° 5	58·4
164° 0	83·6
172° 0	105·4
175° 5	128·6
183° 0	154·2
185° 5	170·6

$MgCl^2 \cdot 6NH^3$	
117° 0	20·7
122° 0	31·9
131° 0	52·0
140° 0	71·9
149° 0	91·5
150° 0	110·0
152° 0	119·9
157° 0	141·1

$ZnCl^2.6NH^3$	
16° 8	8·2
20° 2	10·3
26° 0	12·9
37° 4	25·6
44° 0	34·3
52° 5	56·3
60° 8	82·8
67° 0	104·1
70° 5	122·8
74° 0	145·3
77° 5	167·2
78° 5	172·2

$ZnCl^2.4NH^3$	
31°	5·7
46°	10·7
58°	17·5
68°	29·1
76°	43·3
82°	55·6
90°	77·1
95°	93·0
100°	108·6
109°	155·5
112° 5	175·0

$ZnCl^2 \cdot 2NH^3$	
222°	9·6
225°	13·1
237°	23·8
253°	57·2
278°	84·5
297°	102·1

$HgCl.NH^3$	
163°	29·1
167°	35·2
173°	43·0
179°	54·7
185°	66·2
189°	75·1
194°	91·4
201°	105·5

Die Kurven verlaufen sämtlich ohne Kreuzungen nahezu parallel zu einander und zu den Dampfdruckkurven flüchtiger Stoffe.

In ganz ähnlicher Weise verhält sich eine Verbindung $Cd \cdot SO^4.6NH^3$ welche man durch Ueberleiten von Ammoniak über Cadmiumsulfat erhält.[1]) Der pulverförmige Stoff enthält gewöhnlich viel mehr Ammoniak als der Formel entspricht, der Ueberschuss ist aber nur durch Oberflächenwirkung festgehalten. Denn wenn man den Druck bei einer bestimmten Temperatur misst, und dann etwas Ammoniak auspumpt, so stellt sich der frühere Druck nicht her, sondern ein kleinerer, und das geht so lange fort, bis der Ammoniaküberschuss entfernt ist. Von diesem Augenblick ab wird der Druck konstant und unabhängig von der entfernten Ammoniakmenge.

Die Genauigkeit der Angaben Isamberts ist von Horstmann im Interesse der Dissociationstheorie einer sehr eingehenden Prüfung[2]) unterzogen worden, durch welche jene vollkommene Bestätigung erfahren hat. Insbesondere war ein Versuch beweisend. Es war in zwei Glaskolben

[1]) Isambert, C. r. 70, 456. 1870.

[2]) B. B. 9, 749. 1876.

Chlorsilber enthalten; in einem war dies mit Ammoniak gesättigt, im anderen befand sich zunächst kein Ammoniak. Beide Kolben waren mit Manometern versehen und durch eine Röhre mit Hahn verbunden. Durch Erwärmen des ammoniakhaltigen Kolbens konnten beliebige Mengen des Gases in den zweiten Kolben getrieben werden. Nach dem Uebertreten einer geringen Menge Ammoniak und dem Schliessen des Hahnes stellte sich in beiden Kolben nach Verlauf einiger Zeit genau derselbe Druck her, und dieser blieb gleich, während folgeweise fast alles Ammoniak aus dem ersten Kolben in den zweiten übergeführt wurde. Zum Schluss war nur noch 0·002 des Chlorsilber-Ammoniaks im ersten Kolben nachgeblieben, während der zweite Kolben nur noch einige Prozent unverbundenes Chlorsilber enthielt, ohne dass der Druck in beiden verschieden gewesen wäre.

8. **Anwendungen.** Die Konstanz der Dissociationsspannung zersetzbarer Verbindungen gestattet, die Existenz verschiedener bestimmter Verbindungsstufen bei der folgeweisen Entfernung eines abgespaltenen Bestandteils zu erkennen; es ist bereits oben auf einige Anwendungen hingewiesen worden, welche Debray und Isambert von dieser Methode gemacht haben. Von Hannay[1]) ist die Methode in der Form benutzt worden, dass er die Zeit bestimmte, in welcher ein regelmässiger Luftstrom bei bestimmter Temperatur aus einem krystallwasserhaltigen Salz das Wasser fortführte. Magnesiumsulfat mit $7 H^2O$ verlor zunächst 1·67 Prozent Wasser in der Minute bei 100°, bis ein Atom Wasser entwichen war, dann betrug der Verlust nur 0·67 Prozent in der Minute, bis er auf 30 Prozent gestiegen war, entsprechend $4 H^2O$. Der weitere Wasserverlust war gering und hörte auf, als $MgSO^4.H^2O$ entstanden war. In gleicher Weise wurden einige andere Salze untersucht.

Nach derselben Methode hat Ramsay[2]) ermittelt, dass die Hydrate von Eisenoxyd und Thonerde keine bestimmten Verbindungen sind, während $3 PbO.H^2O$ und $2 PbO.H^2O$ existieren.

Ein weiteres Beispiel für das Verfahren liefern die Messungen von H. Lescoeur[3]) am krystallisierten Baryumhydroxyd. Bei 100° gab eine konzentrierte Barytlösung einen Dampfdruck von 68·8 cm. Eine solche, welche eben anfing, Krystalle abzusetzen und die Zusammensetzung $BaO^2H^2 + 7{\cdot}5 H^2O$ hatte, zeigte 62·7; ferner wurde beobachtet

---

[1]) J. Chem. Soc. 2, 381. 1877 cit. aus J. B. 1877, 139.
[2]) J. B. 1877, 140.
[3]) C. r. 96, 1578. 1883.

$BaO^2H^2 + 4\cdot8\ H^2O$		57·8 cm
3·33 „		52·2 „
2·46 „		51·8 „
2·15 „		52·9 „
1·75 „	(alles fest)	52·0 „
1·27 „		50·2 „
1·05 „		4·3 „
0·82 „		4·5 „
0·60 „		4·3 „
0·28 „		4·5 „
0·09 „		0·0 „

Die Beobachtungen gaben von 3·33 bis 1·27 H^2O einen konstanten Druck, welcher der konzentrierten, neben Krystallen von $BaO^2H^2.H^2O$ vorhandenen Lösung zugeschrieben werden muss. Von dort bis zur Bildung von BaO^2H^2 herrscht wieder ein konstanter Druck. Bei 100° existiert also nur $BaO^2H^2.H^2O$ und BaO^2H^2, dagegen nicht die Verbindung mit $8H^2O$.

Mannigfaltiger sind die Verhältnisse bei 73°. Wenn die Lösung $33H^2O$ auf ein BaO^2H^2 enthält, beginnen sich Krystalle abzuscheiden, und der Dampfdruck hält sich konstant auf 23 cm, bis alles fest geworden ist; die Zahl stellt den Dampfdruck der konzentrierten Lösung dar. Der feste Körper ist $BaO^2H^2.8H^2O$.

Diese Verbindung hat einen konstanten Dampfdruck von 16 cm, bis sie sieben Atome Wasser verloren hat. Dann geht der Druck auf 1·4 cm herunter, welcher der Verbindung $BaO^2H^2.H^2O$ zukommt; das Hydroxyd selbst zeigt den Druck Null.

9. **Versuche von W. Müller-Erzbach.** In neuester Zeit hat endlich W. Müller-Erzbach[1]) derartige Beobachtungen ähnlich wie Ramsay, aber ohne Luftstrom ausgeführt. Er brachte in einen Exsiccator über Schwefelsäure eine Anzahl Röhrchen, von denen eines Wasser, die anderen das zu untersuchende Salz enthielt. Die Diffusion des Wasserdampfes erfolgt unter diesen Umständen proportional dem Dampfdruck, proportional dem Querschnitt und umgekehrt proportional der Länge der Röhre. Wenn man also Röhren von gleicher Form anwendet, so ist der Gewichtsverlust, welchen ihr Inhalt erfährt, proportional dem Dampfdruck desselben. Dividiert man den Gewichtsverlust z. B. eines krystallwasserhaltigen Salzes durch den, welchen reines Wasser unter genau denselben Umständen erleidet, so giebt der Quotient den relativen Dampfdruck des Salzes. Durch Multiplikation desselben mit dem Dampf-

[1]) Wied. 23, 607. 1884; ib. 25, 357. 1885; ib. 26, 409. 1885.

druck des Wassers bei der fraglichen Versuchstemperatur erhält man endlich den Dampfdruck des Salzes in gewöhnlichen Einheiten.

Die folgende Tabelle zeigt das Verhalten des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, $Na^2HPO^4.12H^2O$. Es wurden 0·265 g Salz genommen, welche 0·160 g Wasser enthielten. Von demselben verdunstete

Temp.	Zeit	Gewichtsverlust des Salzes	Gewichtsverlust des Wassers	Verhältnis
17°	22½ Stunde	0·012	0·018	0·67
17° 7	26 „	0·014	0·020	0·70
18° 5	72 „	0·040	0·0605	0·67
20° 5	26 „	0·0095	0·0245	0·39
19° 0	41·5 „	0·0150	0·0360	0·42
17° 5	24 „	0·0085	0·0200	0·42
17° 0	70·5 „	0·0210	0·0510	0·41
18° 0	119 „	0·0120	0·1050	0·11
19°	4 Tage	0·0015	0·093	0·016
18°	6 „	0·0045	0·126	0·046
16° 5	5 „	0·0050	0·099	0·051
19°	10 „	0·0100	0·221	0·045
17°	9 „	0·0040	0·194	0·020

Die horizontalen Linien entsprechen den Stellen, wo der Gewichtsverlust 5 und 10 Atome Krystallwasser beträgt; man sieht, dass an diesen Stellen der relative Dampfdruck, welcher innerhalb der Gebiete ziemlich konstant ist, sprungweise abnimmt.

Es ist zu betonen, dass auf diese Weise sich sowohl krystallisiertes Salz, wie auch solches verhält, welches zuerst entwässert war und dann in einer Atmosphäre von Wasserdampf das Krystallwasser wieder aufgenommen hat. Das phosphorsaure Natron könnte demnach die Formel $Na^2HPO^4.2H^2O \cdot 5H^2O.5H^2O$ erhalten, indem jedesmal die Gruppen der sich gleich verhaltenden Wasseratome zusammen notiert werden. Thomsen hat bei seinen thermochemischen Versuchen (S. 179) keinen Unterschied der zehn letzten Wasseratome, sondern nur den der beiden ersten beobachtet.

Beim schwefelsauren Natron verhielten sich alle zehn Wasserstoffatome übereinstimmend, nur ging das letzte halbe Atom etwas langsamer fort, was sich wohl genügend durch mechanische Hindernisse erklärt. Thomsen hat (S. 176) für das erste Atom eine etwas grössere Wärmeentwickelung gefunden.

Natriumkarbonat, welches bei Thomsens Versuchen ein sehr verwickeltes Verhalten zeigt (S. 181), verliert von seinen zehn Atomen Krystallwasser neun unter völlig gleicher Spannung, während das zehnte Atom eine sehr viel kleinere zeigt. Die Formel wäre $Na^2CO^3H^2O.9H^2O$.

Mit krystallisiertem Borax liessen sich nur schwer genaue Zahlen erhalten; insbesondere war zu Anfang des Versuches die Verdunstung immer viel langsamer. Dagegen gab geschmolzener und feingepulverter Borax, welcher neben Wasser $9^3/_4$ Atome aufgenommen hatte, eine konstante relative Spannung von 0·27 bis der Wassergehalt etwas weniger als 5 Atome betrug; ihm kommt die Formel $Na^4B^2O^7.5H^2O.5H^2O$ zu.

Von den weiteren Messungen Müller-Erzbachs gebe ich nachstehend eine tabellarische Zusammenstellung. In derselben ist die Formel jedes Salzes in der oben erwähnten Weise mit den zugehörigen relativen Dampfdrucken zusammengestellt

	relativer Dampfdruck		
$MgSO^4.H^2O.5H^2O.H^2O$	0·00	0·01	0·30
$NiSO^4H^2O.5H^2O.H^2O$	0·00	0·01	0·56
$CoSO^4.H^2O.5H^2O.H^2O$	0·00	?	0·53
$FeSO^4.H^2O.3H^2O.3H^2O$	0·00	?	0·30
$ZnSO^4.H^2O.H^2O.5H^2O$	0·00	?	0·40
$CuSO^4H^2O.H^2O.H^2O.2H^2O$	?	?	?
$MnSO^4.H^2O.H^2O.3H^2O$	0·00	?	0·52

Bei mehreren der untersuchten Salze zeigten sich Unregelmässigkeiten, wegen deren ich auf das Original verweisen muss.

Eine neueste Mitteilung[1]) bringt ähnliche Angaben über einige Chlorverbindungen, von denen ich nur die Formeln zusammenstelle

$CaCl^2.H^2O.H^2O.2H^2O.2H^2O$
$MgCl^2.4H^2O.2H^2O$
$CoCl^2.2H^2O.4H^2O$
$NaBr.4H^2O$
$MnCl^2.H^2O.H^2O.2H^2O$
$BaCl^2.H^2O.H^2O.$

Mit Thomsens thermochemischen Messungen stimmt das letzte Ergebnis, dass die beiden Wasseratome des Chlorbaryums verschieden gebunden sind, überein. Die übrigen Salze lassen keinen sicheren Vergleich zu.

Abschliessend lässt sich über die beschriebenen Versuche bemerken, dass ihre Ergebnisse mehr qualitativer als quantitativer Natur sind, da sie nur dann den relativen Dampfdruck richtig geben, wenn unmittelbar über dem Salze der richtige Druck sich in jedem Augenblicke trotz der Diffusion herstellt. Angesichts der Thatsache, dass der konstante Dampfdruck bei unmittelbaren Versuchen erst nach langer Zeit erreicht wird, bleibt der Verdacht bestehen, dass diese Bedingung nicht immer erfüllt

[1]) Wied. 27, 623. 1886.

ist, und ein grosser Teil der vom Autor beobachteten Unregelmässigkeiten findet hier seine Erklärung.

10. **Ausnahmen.** Da das Dissociationsgleichgewicht ein bewegliches ist, welches die Möglichkeit der Rückbildung des ursprünglichen Stoffes aus den Zersetzungsprodukten zur Voraussetzung hat, so kann es nicht eintreten, wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist. So verhält sich z. B. das Mangankarbonat nach Joulin[1]) zwischen 100° und 200° dem Kalkspath ähnlich; es sendet Kohlensäure aus, bis ein gewisser Maximaldruck entstanden ist. Dieser Maximaldruck ist aber verschieden, je nachdem der Stoff vorher längere oder kürzere Zeit erhitzt war, und bei der Abkühlung wird die Kohlensäure nie vollständig wieder aufgenommen. Geht die Temperatur über 250° hinaus, so nimmt der Gasdruck unbegrenzt zu; die ursprünglich weissliche Substanz nimmt einen bräunlichen Ton an, indem das Manganoxydul einen Teil der Kohlensäure reduziert, um selbst in Sesquioxyd oder Oxyduloxyd überzugehen. Die Rückbildung des Karbonats kann nicht mehr stattfinden, und daher stellt sich kein konstanter Druck mehr her. Ähnlich verhält sich Silbercarbonat.

11. **Heterogene Systeme, zweiter Fall.** Ein fester Körper zerfalle in der Weise, dass er gleiche Volume zweier verschiedener Gase entbindet. Ob er dabei sich vollständig auflöst, oder ein drittes, festes Zersetzungsprodukt hinterlässt, ist ohne Einfluss auf das Ergebnis. Für das Gleichgewicht haben wir dann wie früher

$$C u = C_1 u_1 u_2$$

wo u wieder die wirksame Menge des ursprünglichen Stoffes, u_1 und u_2 die wirksamen Mengen der Zersetzungsprodukte im Gleichgewichtszustande bezeichnen. Ist noch ein festes Zersetzungsprodukt vorhanden, so kommt rechts noch ein Faktor u_3 hinzu, der aber auf die Form der Gleichung keinen Einfluss ausübt, weil er konstant ist. Scheiden wir die konstanten Grössen von den veränderlichen, so haben wir

$$\frac{C u}{C_1} = u_1 u_2$$

G i e b t e i n f e s t e r S t o f f b e i m Z e r f a l l e n z w e i g a s f ö r m i g e S t o f f e z u g l e i c h e n V o l u m e n a u s , s o i s t b e i k o n s t a n t e r T e m p e r a t u r d a s P r o d u k t d e r w i r k s a m e n M e n g e n d e r l e t z t e r e n k o n s t a n t u n d u n a b h ä n g i g v o n d e r M e n g e d e s f e s t e n S t o f f e s.

[1]) A. ch. ph. (4) 30, 276. 1873.

Wenn der Raum, in welchem die Zersetzung vor sich geht, zunächst leer, oder mit einem indifferenten Gase gefüllt war, so ist nach der Annahme $u_1 = u_2$ und die rechte Seite erhält die Form $u_1{}^2$. Ist in dem Raume aber eines der gasförmigen Zersetzungsprodukte zugegen, so haben u_1 und u_2 verschiedene Werte, und zwar wird u_2 um so kleiner, je grösser man u_2 werden lässt. Man kann also durch Anwendung eines Ueberschusses von einem der beiden Zersetzungsprodukte die Dissociation beliebig beschränken, doch niemals völlig aufheben, denn damit u_2 gleich Null wird, müsste u_1 unendlich gross sein.

Auch mag noch hervorgehoben werden, dass, während ohne Anwendung eines Ueberschusses eines der Gase die Dissociationsspannung einen Maximalwert annimmt, gleichzeitig der Gesamtdruck beider Gase ein Minimum ist. Denn wenn die Bedingung $u_1 u_2 =$ konstant gegeben ist, so hat die Summe $u_1 + u_2$ ihren kleinsten Wert, wenn $u_1 = u_2$ wird.

12. **Ammoniumhydrosulfid.** Ein Stoff, der sich den obigen Voraussetzungen gemäss verhält, ist das Ammoniumhydrosulfid, welches aus gleichen Volumen Ammoniak und Schwefelwasserstoff entsteht, und schon bei niedriger Temperatur wieder in diese Bestandteile zerfällt: $H^2S + NH^3 = NH^4SH$. Er ist von Isambert[1]) untersucht worden.

Zunächst ergaben sich konstante Dissociationsdrucke, die nur von der Temperatur, nicht aber von der Menge des festen Hydrosulfids oder dem Raum, in welchem die Gase sich verbreiten konnten, abhingen. Bei 4°2 betrug der Druck 13·2 cm, bei 32°6 schon 77·2.

Bei Gegenwart eines indifferenten Gases, wie Stickstoff und Wasserstoff entstand eine Druckzunahme von dem Betrage des Dissociationsdruckes im leeren Raume; diese Gase hatten daher keinen Einfluss auf die Dissociation. Anders verhielten sich Ammoniak und Schwefelwasserstoff, indem sie die Zersetzungsspannung, entsprechend der obigen Theorie, erheblich herab drückten.

Isambert hat gleichzeitig bei derselben Temperatur den Druck in einer Röhre, welche reines Hydrosulfid enthielt und den in zwei anderen Röhren, in welche sich ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff oder Ammoniak befand, beobachtet. Nach der oben entwickelten Theorie muss dann für alle drei Versuche das Produkt aus den wirksamen Mengen beider Gase gleich sein. Den wirksamen Mengen aber ist der Gasdruck proportional; wir können daher die von Isambert beobachteten

---

[1]) C. r. 92, 919. 1881; ib. 94, 958. 1882.

resp. aus seinen Angaben zu berechnenden Partialdrucke p_1 und p_2 einführen und es muss sein $p_1 p_2 = p'_1 p'_2 = p''_1 p''_2$.

Der Partialdruck in der Röhre mit reinem Hydrosulfid findet sich leicht; er ist die Hälfte des beobachteten Gesamtdruckes. Für die Versuche mit einem Ueberschuss giebt Isambert den Druck desselben und die Druckzunahme durch die Dissociation des Hydrosulfids unter diesen Umständen. Fügt man die Hälfte des letzteren zum ersten, so hat man den Druck des überschüssigen Gases, während die Hälfte selbst der Druck des anderen Gases ist. So giebt Isambert in Schwefelwasserstoff von 14·4 cm Quecksilberdruck den Dissociationsdruck 4·10; daraus folgt der Druck des Schwefelwasserstoffs zu 16·45 und der des Ammoniaks zu 2·05. In solcher Weise sind alle Zahlen umgerechnet.

Die nachstehenden Tabellen enthalten unter t die Temperatur, unter P den Dissociationsdruck des reinen Hydrosulfids, unter p_1 den Partialdruck des Ammoniaks, unter p_2 den des Schwefelwasserstoffs, und zwar für zwei Versuche. Zuletzt sind die Grössen $\frac{1}{4}P^2$, $p_1 p_2$ und $p'_1 p'_2$, welche der Theorie nach gleich sein sollen, zusammengestellt.

t	P	p_1	p_2	p'_1	p'_2	$\frac{1}{4}P^2$	$p_1 p_2$	$p'_1 p'_2$
4°1	12·6	2·02	16·5	0·68	40·0	39·7	33·8	27·3
7°0	15·5	3·36	16·9	1·36	40·0	60·0	56·8	54·5
10°1	18·4	4·68	17·3	1·80	39·9	84·4	81·0	72·0
12°0	21·2	5·93	18·6	2·50	40·3	112	110	101
15°0	25·9	8·22	20·1	3·91	41·5	168	165	162
17°3	30·0	10·3	21·4	5·35	41·9	225	220	224
19°3	34·9	12·6	23·6	6·42	42·2	304	291	271
22°0	41·0	15·9	25·5	9·05	43·3	420	406	392
23°1	45·0	17·9	27·2	11·4	44·7	506	487	510
25°1	50·1	20·8	29·4	13·8	45·8	627	607	632

Bei diesen Versuchen war überall ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff angewandt worden. Die nachstehenden Messungen beziehen sich auf Ammoniaküberschuss.

t	P	p_1	p_2	p'_1	p'_2	$\frac{1}{4}P^2$	$p_1 p_2$	$p'_1 p'_2$
4°1	12·6	35·7	1·44	39·9	0·89	39·7	51·4	35·6
7°0	15·5	35·6	1·92	39·8	1·35	60·0	68·2	53·7
10°1	18·4	35·3	2·73	39·4	2·16	84·4	96·3	85·0
12°2	21·2	36·3	3·47	40·5	2·87	112	126	116
15°0	25·9	38·1	5·59	41·3	4·46	168	213	184
17°3	30·1	37·7	6·43	41·6	5·59	225	243	232

19° 3	34·9	38·2	8·00	42·3	7·41	304	306	314
22° 0	41·0	40·7	10·8	44·3	10·1	420	439	447
23° 1	45·0	40·5	12·4	43·9	11·8	506	503	518
25° 1	50·1	41·7	14·6	45·3	14·3	627	608	648

Die Temperaturen sind in beiden Tabellen dieselben; somit sind immer je fünf Versuche vergleichbar. Es finden nicht unbeträchtliche Unterschiede statt, namentlich am Anfang der Tabellen, wo sehr kleine Drucke gemessen werden, welche mit ihren relativ sehr grossen Beobachtungsfehlern als Faktoren eintreten, doch darf man wohl im allgemeinen die Uebereinstimmung als genügend ansehen, namentlich mit Rücksicht auf folgenden Umstand.

Die Spannung, welche das Ammoniumhydrosulfid in Ammoniak oder Schwefelwasserstoff besitzt, ist nicht in dem Sinne konstant, wie die im Vacuum, oder in einem indifferenten Gase. Verkleinert man das Volum, so wird sich ein Anteil der beiden Gase zu gleichem Volum verbinden, der nachbleibende gasförmige Rest aber enthält nicht mehr die beiden Gase in dem früheren Verhältnis und der Druck muss sich ändern. Ebenso verhält es sich bei der Vergrösserung des Volums. Sei z. B. Schwefelwasserstoff im Volum V mit Ammoniumhydrosulfid in Berührung gebracht, und das Volum nehme dadurch um v zu. Dann ist im Gasgemenge $V + \frac{v}{2}$ Schwefelwasserstoff und $\frac{v}{2}$ Ammoniak enthalten. Verkleinern wir jetzt das Volum um φ_1, so wird $\frac{\varphi}{2}$ Schwefelwasserstoff und $\frac{\varphi}{2}$ Ammoniak verschwinden, und wir haben die übrigbleibenden Gase im Verhältnis $V + \frac{v - \varphi}{2}$ zu $\frac{v - \varphi}{2}$, welches von dem früheren $V + \frac{v}{2}$ zu $\frac{v}{2}$ verschieden ist.

Diese Verhältnisse waren Isambert unbekannt, wie sie überhaupt bisher nicht bemerkt worden sind; die Experimentatoren auf diesem Gebiet nahmen stillschweigend an, dass bei Gegenwart eines Zersetzungsproduktes die Dissociationsspannung in derselben Weise konstant sei, wie im Vacuum. Auf diesen Umstand wird wohl der grösste Teil der vorhandenen Differenzen zurückzuführen sein, denn er macht sich um so mehr geltend, je geringer der Anteil eines der Gase im Gasgemenge ist. Zieht man aus je vier zusammengehörigen Werten von $p\,p_1$ das Mittel, so weicht dasselbe sehr wenig mehr von $\frac{1}{4}P^2$ ab, indem die Versuchsfehler sich kompensieren.

t	$\frac{1}{4}P^4$	$p_1 p_2$. Mittel.
4° 1	37·9	37·0
7° 0	60·0	58·3
10° 1	84·4	83·1
12° 2	112	114
15° 0	168	178
17° 3	225	230
19° 3	304	296
22° 0	420	429
23° 1	506	505
25° 1	627	624

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung jetzt ganz genügend.

13. **Cyanammonium.** Von Isambert ist in gleicher Weise, wie das Ammoniumhydrosulfid das ebenfalls aus gleichen Volumen der Komponenten entstehende Cyanammonium [1]) untersucht worden, welches bei 7° bereits einen Dissociationsdruck von 17 cm aufweist. Die Verhältnisse erweisen sich bei einem Überschuss von Ammoniak ganz denen des vorigen Paragraphen ähnlich. Ein Überschuss von Cyanwasserstoff kann nur in sehr beschränkter Weise angewendet werden, weil dieser bei den Versuchstemperaturen flüssig ist, und der Dampfdruck desselben nicht viel den des Cyanammoniums übertrifft. Wenn man aber in eine Cyanammonium enthaltende Röhre flüssige Cyanwasserstoffsäure bringt, so stellt sich ein Druck her, welcher von der relativen Menge beider Stoffe unabhängig ist, und von dem Dampfdruck der Cyanwasserstoffsäure wenig abweicht. Doch enthält der Dampf nicht Cyanwasserstoff allein, sondern gleichzeitig eine gewisse Menge Ammoniak, wie Isambert durch unmittelbare Versuche erwiesen hat.

Die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruches gegen die Theorie ist leicht. Bei Gegenwart flüssiger Cyanwasserstoffsäure in beliebiger Menge ist die wirksame Masse des Cyanwasserstoffgases konstant und entspricht dem Dampfdruck derselben, so lange der flüssige Cyanwasserstoff nicht mit dem Cyanammonium in Berührung kommt. Findet letzteres statt, so wird etwas von demselben aufgelöst, und eine entsprechende Verminderung des Dampfdruckes ist die Folge (I, 403). Gleichzeitig dissociiert sich etwas Cyanammonium, wodurch der Druck zunimmt; das Resultat ist ein Gleichgewichtszustand ganz ähnlicher Art, wie der mit Ammoniaküberschuss, bei welchem das Produkt $p_1 p_2$ einen konstanten Wert haben muss.

Ich weise beiläufig darauf hin, dass unter den geschilderten Umständen der Gesamtdruck dem Dampfdruck der flüssigen Cyanwasser-

[1]) C. r. 94 . 958. 1882 und A. ch. ph. (5) 28, 332. 1883.

stoffsäure sehr nahe gleich wird, wie Isambert fand. Die Thatsache ladet zu mancherlei theoretischen Spekulationen ein, für welche indessen hier nicht der Ort ist.

Nachstehend gebe ich eine Tabelle, entsprechend der auf S. 685, für die Drucke P von Cyanammonium, und die Partialdrucke von Ammoniak p^1 und Cyanwasserstoff p^2 bei gleicher Temperatur. Hinzugefügt sind die Werte von $\frac{1}{4}P^2$ und $p_1 p_2$.

t	P	p_1	p_2	$\frac{1}{4}P^2$	$p_1 p_2$
7° 3	17·5	33·6	2·19	77	74
7° 4	17·7	34·6	1·88	78	65
9° 2	19·6	34·6	2·64	96	91
9° 3	20·0	35·4	2·50	100	89
9° 4	20·2	34·8	2·52	102	88
9° 4	20·5	35·0	2·62	105	92
10° 2	21·4	34·7	3·12	114	108
11° 0	22·7	35·8	3·52	129	127
11° 2	23·3	35·1	3·94	136	138
11° 2	23·4	35·7	3·75	137	134
11° 4	23·5	35·4	4·02	138	142
12° 0	24·6	35·4	4·43	151	157
14° 3	26·6	36·1	5·22	177	188
14° 4	26·6	36·0	5·25	177	189
15° 5	29·7	36·0	6·55	221	236
15° 7	30·1	36·0	6·55	227	236
15° 7	30·1	36·6	6·62	227	243
17° 0	32·2	36·4	7·69	259	280
17° 3	32·6	36·4	7·85	266	286

Die Übereinstimmung der beiden letzten Spalten ist genügend.

14. **Phosphoniumbromid.** Ein weiteres Beispiel derselben Gesetze ist das gleichfalls von Isambert[1]) untersuchte Phosphoniumbromid, PH^4Br, welches aus gleichen Volumen Phosphorwasserstoff und Bromwasserstoff entsteht. Die nachstehende Tabelle ist in früherer Weise angeordnet; P ist der Dissociationsdruck der reinen Verbindung, p_1 der Partialdruck des Phosphorwasserstoffs, p_2 der des Bromwasserstoffs, und die Spalten $\frac{1}{4}P^2$ und $p_1 p_2$ gestatten den Vergleich der Theorie mit der Erfahrung.

t	P	p_1	p_2	$\frac{1}{4}P^2$	$p_1 p_2$
7° 6	11·9	31·0	1·12	35·4	34·7
9° 6	14·3	30·7	1·91	51·1	58·6
10° 0	14·9	30·6	2·01	55·5	61·5
12° 5	17·5	31·0	2·27	76·6	70·3

[1]) C. r. 96, 643. 1883.

t	P	p_1	p_2	$\frac{1}{4}P^2$	$p_1 p_2$
12°5	17·6	31·1	2·28	77·4	70·8
13°6	18·1	31·0	2·64	81·9	81·8
14°3	18·8	31·0	2·72	88·4	84·4
19°8	26·7	31·4	5·07	178·2	159·2

Die Übereinstimmung findet ungefähr in denselben Grenzen statt, und die Abweichungen sind unregelmässig nach beiden Seiten verteilt. Ähnliche Ergebnisse hat die Anwendung eines Überschusses von Bromwasserstoff ergeben.

t	P	p_1	p_2	p'_1	p'_2	$\frac{1}{4}P^2$	$p_1 p_2$	$p'_1 p'_2$
9°6	14.3	2·55	20·5	1·86	24·6	51·1	52·3	45·7
10°0	14·9	2·68	20·5	1·93	24·6	55·5	54·9	47·5
12°5	17·5	3·53	21·3	3·16	25·1	76·6	75·1	79·2
13°6	18·1	3·68	21·0	3·30	25·3	81·9	77·3	83·4
14°3	18·8	3·89	21·1	3·33	25·2	88·4	82·0	83·8

Die Versuche sind mit mehreren aus der vorigen Tabelle vergleichbar, so dass je vier Werte beobachtet sind, welche Übereinstimmung geben müssen. Die Abweichungen sind wieder sowohl positiv wie negativ.

15. **Heterogene Systeme, dritter Fall.** Entbindet ein fester Stoff drei verschiedene Gase zu gleichen Volumen, so gilt, wenn wir annehmen, dass in dem Dissociationsraume schon irgend welche Mengen der Zersetzungsprodukte vorhanden sind

$$C u = C_1 u_1 u_2 u_3.$$

Die Gleichung geht, wenn keines der Gase vorher zugegen war, über in

$$C u = C_1 u_1^3$$

indem $u_1 = u_2 = u_3$ wird.

Dieselbe Gleichung gilt auch für den Fall, dass der feste Körper zwar nur zwei Gase entwickelt, aber von einem derselben ein doppelt so grosses Volum, wie vom anderen. In diesem Falle wird bei der Rückbildung des festen Stoffes die wirksame Menge des einen Gases zweifach in Anspruch genommen, wenn die des anderen Gases nur einfach beteiligt ist. Oder mit anderen Worten: es ist zur Rückbildung ein Zusammentreffen nicht zweier, sondern dreier Molekeln erforderlich, und es macht keinen Unterschied, ob diese Molekeln von gleicher oder verschiedener Beschaffenheit sind.

Ein gutes Beispiel für diesen Fall ist die von Naumann [1]) und Horst-

[1]) L. A. 187, 48. 1877.

mann[1]) untersuchte Dissociation des carbaminsauren Ammoniaks. Der Stoff zerfällt nach der Gleichung

$$NH^4.O.CONH^2 = 2NH^3 + CO^2$$

in zwei Volume Ammoniak und ein Volum Kohlensäure. Er nimmt bei jeder Temperatur eine von der Menge unabhängige Dissociationsspannung an. In Dampfgestalt besteht er nicht, wie Naumann an der Dampfdichte zeigte, welche zwischen 0·890 und 0·896 gefunden wurde, während die theoretische Dichte eines Gemenges von Ammoniak und Kohlensäure 0.898 beträgt.

Aus einer grösseren Zahl von Beobachtungen leitete Naumann folgende Tabelle ab, wo die Drucke in cm Quecksilber angegeben sind.

t	p	t	p	t	p	t	p
—15°	0·26	10°	2·98	26°	9·75	42°	27.8
—10°	0·48	12°	3·40	28°	11·0	44°	31·6
—5°	0·75	14°	3·90	30°	12·4	46°	35·4
0°	1·24	16°	4·65	32°	14·3	48°	40·2
2°	1·57	18°	5·37	34°	16·6	50°	47·0
4°	1·90	20°	6·24	36°	19·1	55°	60·0
6°	2·20	22°	7·20	38°	21·9	60°	77·0
8°	2·57	24°	8·48	40°	24·8		

Aus den Beobachtungen Naumanns ergab sich zunächst, dass gemäss der Formel $\frac{C}{C^1} u = u_1^2 u_2$, die in diesem Falle gültig ist, die Dissociationsspannung von der Menge des festen Stoffes nicht abhängt, welche ihrerseits nur auf die Geschwindigkeit einwirkt, mit welcher sich das Gleichgewicht feststellt. Den Einfluss eines Überschusses eines der Zersetzungsprodukte studierte erst Horstmann.

Da derselbe seine Versuche bei verschiedenen Temperaturen anstellte, ermittelte er zunächst den Dissociationsdruck des unvermischten karbaminsauren Ammoniaks bei den benutzten Temperaturen und erhielt so die Zahlenwerte für die Grösse $\frac{C}{C^1} u$ in der Gleichung $\frac{C}{C^1} u = u_1^2 u_2$. Um die wirksamen Mengen u_1 und u_2 durch den beobachteten Gesamtdruck P ersetzen zu können, beachten wir, dass der Partialdruck des Ammoniaks $\frac{2}{3}$ P, der der Kohlensäure $\frac{1}{3}$ P ist. Bis auf einen konstanten Faktor ist dann $u_1^2 u_2$ gleich $\frac{4}{27} P^3$ zu setzen, und dieser Ausdruck muss gleich sein dem Produkt $p_1^2 p_1$, wo p_1 der Partialdruck des Ammoniaks, p_2 der der Kohlensäure bei beliebigen Mengenverhältnissen der

[1]) B. B. 4, 779. 1871.

beiden darstellt. Ich berechne Horstmanns Messungen in dieser Weise, weil sie mir übersichtlicher erscheint, als die vom Autor benutzte. In der nachstehenden Tabelle steht unter p_1 der Partialdruck des Ammoniaks, unter p_2 der der Kohlensäure, unter P endlich der des carbaminsauren Ammoniaks ohne Beimischung. Darauf folgt das Produkt $p_1^2 p_2$ und der Wert $\frac{4}{27} P^3$, die der Theorie nach gleich sein sollen.

Tab. I. Kohlensäure im Überschuss.

Temp.	p_1	p_2	P	$p_1^2 p_2$	$\frac{4}{27} P^3$
20° 4	3·02	4·89	6·42	44·6	39·3
21° 8	2·40	8·18	7·10	47·1	53·3
18° 3	1·66	9·58	5·50	26·4	24·7
18° 3	1·54	13·00	5·50	30·9	24·7
19° 7	1·27	15·52	5·33	25·0	22·5
18° 6	1·20	19·14	5·63	27·4	26·5
17° 9	1·18	18·15	5·33	25·2	22·5
17° 8	1·13	21·20	5·30	27·1	22·1
17° 6	1·01	23·35	5·23	23·4	21·3
18° 6	0·98	29·31	5·65	28·2	26·8
17° 7	0·86	28·89	5·26	21·4	21·5
17° 7	0·87	32·02	5·26	24·2	21·5
18° 3	0·87	34·50	5·55	26·1	25·4
18° 4	0·64	42·00	5·55	17·2	25·4

Tab. II. Ammoniak im Überschuss.

Temp.	p_1	p_2	P	$p_1^2 p_2$	$\frac{4}{27} P^3$
21° 8	3·94	1·50	7·09	23·3	53·3
20° 6	4·86	1·33	6·53	31·4	41·4
20° 8	6·71	0·99	6·62	44·6	43·1
17° 7	5·55	0·68	5·26	21·0	21·5
20° 8	7·35	0·75	6·62	40·5	43·1
20° 8	9·83	0·49	6·62	47·4	43·1
21° 7	12·75	0·23	7·04	36·5	51·8

Während die erste Tabelle recht gut stimmt, zeigt die zweite noch grosse Unterschiede, die indessen zum Teil daher rühren, dass die Versuchsfehler wegen der Kleinheit der Werte von p_2 einen übermässig grossen Einfluss gewinnen. Um einen Überblick über die trotzdem unzweifelhafte Bestätigung der Theorie zu geben, teile ich die von Horstmann gegebene Tafel mit (Fig. 42), in welcher die Abscissen die Überschüsse von Kohlensäure, resp. Ammoniak darstellen, die Ordinaten den Bruchteil des Dampfdruckes, welchen das karbaminsaure Ammoniak in diesem Überschuss zeigt. Die obere Kurve stellt den theoretischen Einfluss des Kohlensäureüberschusses dar, die untere den des Ammo-

niaks; die eingetragenen Punkte und Kreuze sind die beobachteten Werte.

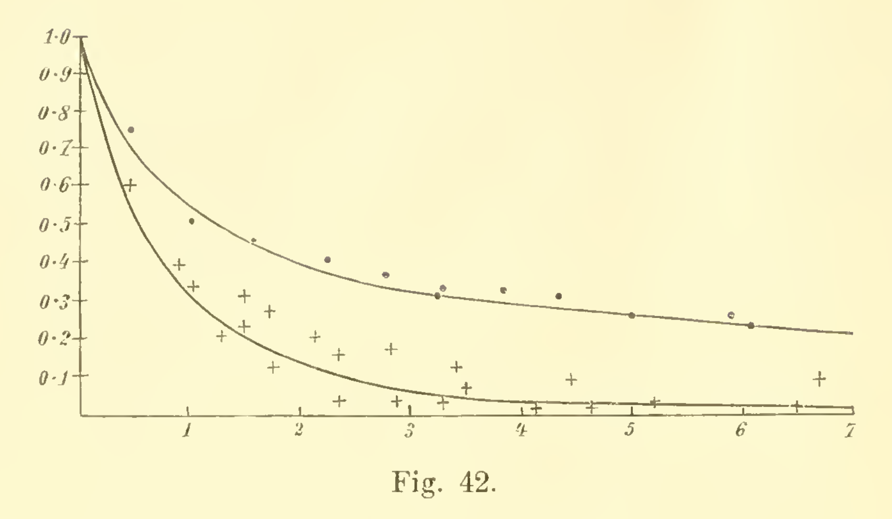


Fig. 42.

Ähnliche Versuche sind später von Isambert[1]) bei höheren Temperaturen ausgeführt worden. Ich stelle die von ihm erhaltenen Zahlen, in gleicher Weise umgerechnet, wie die vorigen, nachstehend zusammen, zunächst für Ammoniaküberschuss.

Temp.	p_1	p_2	P	$p_1^2 p_2$	$\frac{4}{27} P_3$
43° 0	45·9	3·14	34·6	6·61	6·15
46° 4	51·3	3·66	42·0	9·63	10·00
50° 0	55·2	7·34	51·0	22·36	19·70
51° 5	55·7	7·39	55·6	23·0	25·5
53° 0	60·1	9·62	60·1	34·7	32·1
55° 3	65·6	12·2	67·0	52·5	44·7
57° 6	72·4	15·5	76·4	81·2	66·2
61° 0	84·0	21·1	94·2	141·1	124·2
64° 1	92·8	25·3	113·2	217·8	215·5

Ein Überschuss von Kohlensäure ergab:

44° 7	11·0	43·7	38·0	5·29	8·15
48° 5	15·6	53·2	47·0	12·94	15·41
50° 5	17·3	56·9	52·0	17·0	22·9
52° 0	20·1	59·1	56·1	23·9	26·2
54° 5	25·7	65·0	64·6	42·9	40·0
56° 6	29·6	69·2	72·3	60·6	56·1
59° 9	39·0	79·0	89·2	120·2	105·4
61° 5	43·6	83·8	96·7	159·3	134·3

Auch hier stimmen die beiden letzten Spalten, deren Zahlen der Bequemlichkeit wegen durch 1000 dividiert wurden, annähernd überein, doch zeigen sich die Messungen nicht als sehr genau. Es muss indessen

[1]) C. r. 93, 731. 1881.

hervorgehoben werden, dass bei derartigen Versuchen die Beobachtungsfehler einen sehr grossen Einfluss auf das Resultat ausüben.

Isambert hat zwei Jahre später seine Versuche mit verfeinerten Hilfsmitteln, namentlich in Bezug auf die Erhaltung der Temperatur, wiederholt.[1] Leider hat der Autor diesmal nicht die beobachteten Zahlen gegeben, sondern nur die Werte von P und von $\sqrt[3]{\frac{27}{4} p_1^2 p_2}$, welche der Theorie nach übereinstimmen müssen. Seine Tabelle ist

		$\sqrt[3]{\frac{27}{4} p_1^2 p_2}$			
t	P	Überschuss 12·9 cc CO^2	6·1 cc CO^2	6·0 cc NH^3	11·4 cc NH^3
34° 0	17·0	17·0	16·5	16·7	18·1
37° 2	21·1	21·1	20·5	20·6	21·6
39° 1	23·4	23·4	22·9	22·9	23·7
41° 8	26·9	27·2	26·8	26·6	27·5
42° 5	28·8	28·9	28·4	28·6	29·2
43° 9	31·4	31·5	31·2	31·4	31·8
46° 9	37·6	37·5	37·2	37·6	37·8
50° 1	45·8	45·3	45·2	45·4	45·5
52° 6	52·6	52·4	52·2	52·4	52·6

Die Übereinstimmung ist viel besser als früher, wobei indessen berücksichtigt werden muss, dass bei der oben benutzten Rechenmethode, wo P^3 bestimmt wurde, die prozentischen Fehler sich dreimal stärker geltend machen, als hier bei der Reduktion auf P.

16. **Bemerkung.** Die vorstehenden Betrachtungen scheinen die Notwendigkeit nahezulegen, die Gleichungen des § 2, soweit sie sich auf krystallwasserhaltige Salze beziehen, abzuändern, da auch in diesem Falle offenbar im Allgemeinen mehrere Wasserdampfmolekeln gleichzeitig an einer Molekel des Salzes aus- oder eintreten. Doch sieht man alsbald, dass dadurch die Form des Ausdruckes keine Änderung erfährt, welche zu anderen Schlüssen führt; wir hatten $u_1 =$ konstant und erhalten unter Berücksichtigung des obigen Einwandes $u_1^n =$ konstant, wo n die Zahl der gleichzeitig aus- oder eintretenden Molekeln ist. Beide Formen ergeben übereinstimmend, dass bei konstanter Temperatur die wirksame Menge u_1 des Dampfes und daher die Dichte und der Druck desselben einen konstanten, von der Menge des festen Stoffes unabhängigen Wert haben muss.

17. **Dissociation homogener Systeme; erster Fall.** Es zerfalle ein gasförmiger Stoff durch die Wärme in der Weise, dass aus je einer Molekel desselben zwei neue, oder aus einem Volum deren zwei entstehen. Dies findet z. B. statt beim Phosphorpentachlorid, $PCl^5 = PCl^3 + Cl^2$, beim Stickstoffhyperoxyd, $N^2O^4 = 2NO^2$ und beim Jod, $J^2 = 2J$.

[1]) C. r. 97, 1212. 1883.

Die entstehenden zwei Molekeln können entweder gleich oder verschieden sein; dies hat keinen grossen Einfluss auf die Gestaltung der Formeln, und es soll daher der zweite Fall als der allgemeinere fest gehalten werden.

Es habe sich nun ein chemisches Gleichgewicht unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen zwischen dem ursprünglichen Stoff und seinen Zersetzungsprodukten hergestellt. Sind die wirksamen Mengen derselben u, resp. u_1 und u_2, so gilt die Gleichung

$$C\,u = C'\,u_1 . u_2$$

oder

$$\frac{u}{u_1\,u_2} = \frac{C'}{C}.$$

Sind die beiden Zersetzungsprodukte gleich, so wird $u_1 = u_2$ und wir haben

$$\frac{u}{u_1{}^2} = \frac{C'}{C}.$$

Die Gleichung gestattet, den Dissociationszustand bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck zu beurteilen. Über die Veränderung desselben durch die Temperatur giebt sie keine Auskunft, weil sie keine Voraussetzung darüber enthält.

Zunächst übersieht man, dass die Dissociation bei wachsendem Druck abnehmen muss. Denn verringert man z. B. das Volum auf die Hälfte, so werden alle wirksamen Mengen verdoppelt. Dadurch entsteht im Zähler des Ausdruckes $\frac{u}{u_1\,u_2}$ der Faktor 2; im Nenner 2×2, und damit der Ausdruck konstant bleibt, muss u im Verhältnis zu $u_1\,u_2$ auf das doppelte zunehmen, d. h. es muss mehr von dem unzersetzten Stoff vorhanden sein. In umgekehrter Weise ergiebt sich, dass bei abnehmendem Druck die Dissociation zunimmt; durch sehr starke Druckverminderung lässt sich somit jede teilweise Dissociation in beliebiger Annäherung vollständig machen.

Ferner wird durch einen Überschuss eines Zersetzungsprodukts die Dissociation eingeschränkt. Dies ist freilich nur möglich, wenn die Zersetzungsprodukte verschieden sind, wie beim Phosphorpentachlorid. Wenn man den ursprünglichen Stoff im unzerlegten Zustande in einen Raum bringt, welcher mit einem der Zersetzungsprodukte unter relativ hohem Druck, also mit grosser wirksamer Menge u_1 angefüllt ist, so wird nur wenig des zweiten Zersetzungsproduktes u_2 nötig sein, um dem Produkt $u_1\,u_2$ den nötigen Wert zu geben, und daher wird auch nur wenig von dem ursprünglichen Stoff zerfallen. So konnte Wurtz Phosphorpentachlorid im Dampfe des Trichlorids fast unzersetzt vergasen (I, 179).

Die Beobachtung und Messung solcher Dissociationszustände geschieht meist durch Bestimmung der Gasdichte. Ist die des ursprünglichen Stoffes d, und die der Zersetzungsprodukte d_1 und d_2, so gilt, da sich ein Volum jenes in je ein Volum der letzteren umwandelt $d = d_1 + d_2$ und die Dichte des völlig zerfallenen Gemenges ist $\frac{d_1 + d_2}{2} = \frac{d}{2}$, wenn keines der Zersetzungsprodukte im Überschuss vorhanden war. Diese Voraussetzung soll auch fernerhin festgehalten werden.

Im Zustande der Dissociation enthält das Gasgemenge u Molekeln der ursprünglichen Stoffe, und gemäss der eben gemachten Voraussetzung, nach welcher $u_1 = u_2$ ist, je u_1 Molekeln der Zersetzungsprodukte. Die Dichte dieses Gemenges ist daher $D = \frac{u\,d + u_1\,(d_1 + d_2)}{u + 2\,u_1}$ $= d\,\frac{u + u_1}{u + 2u_1}$

Wenn p, p_1 und p_2 die Partialdrucke der drei Bestandteile im Gemenge sind, so muss zunächst wieder der Voraussetzung gemäss $p_1 = p_2$ gesetzt werden. Die Partialdrucke sind den wirksamen Mengen proportional; bezeichnet α einen von den Masseinheiten abhängigen Faktor, so ist $u = \alpha\,p$ und $u_1 = \alpha p_1$ und der Gesamtdruck P hat den Wert $P = p + 2\,p_1$, woraus $u + 2u_1 = \alpha P$.

In der Gleichgewichtsgleichung $\frac{u}{u_1{}^2} = \frac{C'}{C}$ sollen nun die Veränderlichen u und u_1 durch P und die Dichten D, d, d_1 und d_2 ausgedrückt werden, wobei ich es aus später zu erörternden Gründen vorziehe, die Substitution $d = d_1 + d_2$ noch nicht auszuführen.

Aus $D = \frac{u\,d + u_1\,(d_1 + d_2)}{u + 2u_1}$ und $u + 2u_1 = \alpha\,P$ folgt zunächst

$$u = \frac{\alpha\,P\,(2\,D - (d_1 + d_2)}{2\,d - (d_1 + d_2)},\ u_1 = \frac{\alpha\,P\,(d - D)}{2\,d - (d_1 + d_2)}$$

Setzt man die Werte in $\frac{u}{u_1{}^2} = \frac{C'}{C}$, so folgt

$$\frac{2\,D - (d_1 + d_2)}{P\,(d - D)^2} = \frac{C'}{C} \cdot \frac{\alpha}{2\,d - (d_1 + d_2)}$$

In dieser Gleichung stehen rechts lauter konstante Werte; setzt man links die bei irgend welchen Drucken P beobachtete Dichte D des dissociierten Gemenges, und für d, d_1 und d_2 die Dichten des unzersetzten Gases und seiner Zersetzungsprodukte ein, so muss man bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck einen konstanten Wert erhalten.

Führt man die Substitution $d = d_1 + d_2$ aus, so erhält man die einfachere Form

$$\frac{2D - d}{P(d - D)^2} = \frac{C'}{C} \cdot \frac{\alpha}{d}.$$

18. **Andere Form.** In übersichtlicherer Weise lässt sich die vorstehend gegebene Beziehung darstellen, wenn man den Begriff des Dissociations- oder Zersetzungsgrades als Verhältnis der zersetzten Menge zur Gesamtmenge einführt. Die Menge des zersetzten Stoffes ist nun u_1, die des unzersetzten u, die Gesamtmenge daher $u + u_1$ und der Zersetzungsgrad y ergiebt sich zu

$$y = \frac{u_1}{u + u_1}.$$

Aus dieser Gleichung und der früheren $u + 2u_1 = \alpha P$ ergiebt sich

$$u = \alpha P \frac{1 - y}{1 + y} \qquad u_1 = \alpha P \frac{y}{1 + y}$$

und durch Einsetzen in die Gleichung $\frac{u}{u_1^2} = \frac{C'}{C}$, wenn man $\frac{C}{\alpha C'} = k$ setzt

$$\frac{1}{k} = \frac{1 - y^2}{P y^2}$$

und

$$y = \sqrt{\frac{k}{P + k}}.$$

Um den Dissociationsgrad y aus der beobachteten Dichte D zu finden, erinnern wir uns der Formel $D = \frac{u d + u_1 (d_1 + d_2)}{u + 2u_1}$, welche mit $y = \frac{u_1}{u + u_1}$ verbunden, ergiebt

$$y = \frac{d - D}{D + d - (d_1 + d_2)}$$

oder, da $d = d_1 + d_2$ gesetzt werden kann

$$y = \frac{d - D}{D}.$$

Setzt man diesen Wert des Zersetzungsgrades in den oben gefundenen Ausdruck für $\frac{1}{k}$, so erhält man wieder die Schlussgleichung des vorigen Paragraphen. Da es ohnedies ein Interesse hat, den Zersetzungsgrad aus den gemachten Messungen zu berechnen, so ist der Vergleich zwischen Beobachtung und Theorie nach den letzten Formeln näher liegend.

19. **Stickstoffhyperoxyd.** Ausser älteren Versuchen von Playfair und Wanklyn,[1]) Troost,[2]) Naumann,[3]) Guldberg und Waage[4]) liegen neuere, sehr genaue von E. und L. Natanson[5]) vor, welche die Abhängigkeit der Dissociation dieses Stoffes sowohl vom Druck wie von der Temperatur erkennen lassen. Da die Autoren nur die in der zweiten Mitteilung gegebenen Messungen als definitiv ansehen, so gebe ich nur diese; über die etwas komplizierte, aber einwurfsfreie Methode ist das Original nachzusehen.

Die nachstehenden Tabellen geben die bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck beobachteten Dichten, die Dissociationsisothermen.

Temp. = 0°

p	D	D ber.	Diff.	y
3·796	2·483	2·545	— 0·062	0·289
8·657	2·674	2·720	— 0·046	0·197
17·248	2·820	2·837	— 0·017	0·137
25·066	2·903	2·897	+ 0·011	0·102

Temp. = 21° 00

p	D	D ber.	Diff.	y
49·160	2·684	2·664	+ 0·020	0·192
51·696	2·702	2·676	+ 0·026	0·184
55·650	2·712	2·691	+ 0·021	0·180
63·917	2·746	2·717	+ 0·029	0·165

Temp. + 49° 70

p	D	D ber.	Diff.	y
2·680	1·663	1·635	+ 0·008	0·930
9·375	1·788	1·782	+ 0·006	0·789
18·269	1·894	1·901	— 0·007	0·690
26·137	1·963	1·977	— 0·014	0·630
49·774	2·144	2·143	+ 0·001	0·493

Temp. = 73° 70

p	D	D ber.	Diff.	y
4·965	1·632	1·616	+ 0·016	0·964
6·475	1·643	1·625	+ 0·018	0·950
6·772	1·632	1·626	+ 0·006	0·963
10·747	1·660	1·646	+ 0·014	0·930
16·459	1·679	1·672	+ 0·007	0·908
30·204	1·740	1·729	+ 0·011	0·846
50·414	1·813	1·801	+ 0·012	0·767
63·327	1·853	1·840	= 0·013	0·728

Temp. = 99° 80

p	D	D ber.	Diff.	y
1·173	1·603	1·592	+ 0·011	0·997
2·322	1·602	1·594	+ 0·008	0·998

---

[1]) Proc. Roy. Soc. Edinb. 4, 395. 1862
[2]) C. r. 86, 1395. 1878.
[3]) B. B. 11, 2045. 1878.
[4]) J. pr. Ch. (2) 19, 69. 1879.
[5]) Wied. 24, 454. 1885 und ib. 27, 606. 1886.

p	D	D ber.	Diff.	y
3·480	1·611	1·595	+ 0·006	0·986
5·735	1·608	1·597	+ 0·011	0·990
7·957	1·618	1·600	+ 0·018	0·978
8·967	1·611	1·602	+ 0·009	0·988
10·865	1·614	1·604	+ 0·010	0·984
11·658	1·612	1·605	+ 0·007	0·986
14·229	1·614	1·608	+ 0·006	0·984
20·224	1·626	1·616	+ 0·010	0·969
37·127	1·647	1·636	+ 0·011	0·944
52·098	1·665	1·652	+ 0·013	0·923
62·531	1·682	1·668	— 0·016	0·904
67·538	1·682	1·669	— 0·013	0·904
73·251	1·693	1·676	— 0·017	0·892
		Temp. = 129° 90		
3·599	1·599	1·592	+ 0·007	0·999
6·694	1·600	1·592	+ 0·008	0·999
7·873	1·599	1·593	+ 0·006	0·999
10·477	1·598	1·594	+ 0·004	0·999
15·246	1·595	1·595	± 0·000	1·000
16·971	1·600	1·596	+ 0·004	0·999
24·786	1·601	1·598	+ 0·003	0·998
29·795	1·597	1·599	+ 0·002	1·000
55·079	1·608	1·607	+ 0·001	0·992
		Temp. = 151° 40		
11·798	1·591	1·592	— 0·001	1·000
47·541	1·588	1·596	— 0·008	0·999
66·622	1·593	1·598	— 0·005	1·000

Wie man aus den Werten der Differenzen ersieht, wird im Allgemeinen die Theorie sehr gut von der Erfahrung bestätigt, indem die Unterschiede selten mehr als ein Prozent betragen. Indessen fällt die Regelmässigkeit im Zeichen der vorhandenen Abweichungen auf, und beansprucht ein näheres Eingehen.

Die unter „berechnet“ angegebenen Werte der Dichte sind erhalten worden, indem die Werte der Konstanten der Formel auf S. 696 nach Rechnungen von Gibbs, über welche weiter unten berichtet werden wird, angenommen wurden; für d und $d_1 + d_2$, welch letzterer Wert hier in $2\,d_1$ übergeht, da die Zersetzungsprodukte gleich sind, wurden die aus dem Molekulargewicht berechneten Zahlen $d = 3·1800$ und $d_1 = 1·5900$ gesetzt. Die Autoren zeigen nun, dass wenn man die Beziehung zwischen Druck und Dichte graphisch aufträgt, die Isothermen für den Druck Null, wo die Zersetzung theoretisch vollständig ist, nicht auf den Wert $D = 1·5900$ führen, sondern auf folgende Grenzwerte

Temp.	lim. D	k
Temp. 73° 7	lim. D = 1·602	k = 45·4
99° 8	1·601	1937
129° 9	1·597	13128
157° 4	1·590	88261

Gleichzeitig sind die Werte der Konstanten angegeben. Mit diesen Grössen lässt sich die theoretische Formel völlig den Beobachtungen anpassen.

Die Autoren zögern, den so erhaltenen Werten von lim. D, welcher die Dichte des vollständig dissociierten Hyperoxyds darstellt, eine physikalische Bedeutung zuzuschreiben, doch, wie mir scheint, mit Unrecht. Der Gang dieser Werte zeigt sich sehr ähnlich dem, welchen die Dichte des Chlor- oder Bromgases bei steigender Temperatur einhält (I, 163 und 164), so dass ein gleiches Verhalten des Gases NO^2 keineswegs unwahrscheinlich ist.

Die den verschiedenen Temperaturen angehörigen Dichten zeigen in deutlichster Weise den Einfluss der Temperatur auf die Dissociation. Ich habe, um dies noch anschaulicher zu machen, die Dissociationsgrade $y = \frac{d - D}{D}$ hinzugefügt; wie man sieht, sind bei 100° erst zwei Proz. N^2O^4 vorhanden, wenn der Druck 12 cm übersteigt, und bei 130° und 151° ist die Verbindung so gut wie vollständig dissociiert.

19. **Allgemeine Formeln.** Der gasförmige Stoff, welcher der Dissociation unterliegt, möge in α Molekeln eines Gases A, β Molekeln von B und γ Molekeln von C zerfallen. Dann ändert er sein Volum im Verhältnis $1 : \alpha + \beta + \gamma$. Werden von den drei Stoffen die Mengen p, q und r zusammengebracht, so wird die Geschwindigkeit, mit welcher der ursprüngliche Stoff sich zurückbildet, gegeben sein durch $C' p^\alpha p^\beta r^\gamma$, und wenn gleichzeitig m die Menge der ursprünglichen Verbindung ist, so besteht Gleichgewicht, wenn

$$C(m - \xi) = C'(p + \alpha\xi)^\alpha (q + \beta\xi)^\beta (r + \gamma\xi)^\gamma$$

ist. Setzen wir der Einfachheit wegen $m - \xi = u$, $p + \alpha\xi = u_1$, $q + \beta\xi = u_2$, $r + \gamma\xi = u_3$ und $\frac{C}{C'} = k$, so ist

$$k u = u_1{}^\alpha \cdot u_2{}^\beta \cdot u_3{}^\gamma$$

als allgemeine Gleichung für ein dissociiertes Gas. Der Gesamtdruck desselben ist proportional $u + u_1 + u_2 + u_3$.

Macht man die Voraussetzung, dass keines der Zersetzungsprodukte im Überschuss vorhanden ist, dass das Gasgemenge z. B. von der Zersetzung der ursprünglichen Verbindung allein herrühre, so müssen sich

die Mengen $u_1 : u_2 : u_3$ verhalten wie $\alpha : \beta : \gamma$. Ist h der Proportionalitätsfaktor, so ist $u_1 = h\,\alpha$, $u_2 = h\,\beta$, $u_3 = h\,\gamma$ und die Gleichung wird, da $\alpha + \beta + \gamma = n$ gesetzt war

$$k\,u = h^n \cdot \alpha^\alpha \cdot \beta^\beta \cdot \gamma^\gamma.$$

Die Bedeutung von h ist eine einfache; h ist die Zahl der Molekeln des ursprünglichen Stoffes, welche zerfallen sind. Da u die nicht zerfallenen darstellt, so ist der Dissociationsgrad gegeben durch $\frac{h}{u + h} = y$.

20. **Guldberg und Waages Berechnung.** Im Jahre 1879 haben Guldberg und Waage eine Theorie der Dissociation gegeben, welche in ihren Ergebnissen allerdings mit der Erfahrung in Übereinstimmung gebracht ist, deren Prämissen[1]) aber unzulässig sind. Die Autoren finden zunächst, dass wenn ein Gas in mehrere andere, z. B. drei zerfällt, die Geschwindigkeit der Rückbildung gegeben ist durch $k\,p^\alpha\,q^\beta\,r^\gamma$, wo p, q und r die Mengen der drei entstandenen Gase und α, β, γ die Zahl der Molekeln der Komponenten sind, welche zu einer Molekel der ursprünglichen Verbindung zusammentreten. Sie fahren dann folgendermassen fort:

„Fassen wir zunächst einen speziellen Fall ins Auge, indem wir annehmen, dass nur eben gerade vollständige Dissociation eingetreten ist, wie sich dies für die verschiedenen Temperaturen durch Anwendung eines genügend niedrigen Druckes erreichen lässt. In diesem Falle ist es gleichgültig, ob die ursprüngliche Verbindung fest oder gasförmig ist, und die Gleichung $p^\alpha\,q^\beta\,r^\gamma = f(t)$ kann also auch hier in Anwendung gebracht werden. Um den Gleichgewichtszustand in diesem Falle, wo also vollständige Dissociation eingetreten ist, uns genügend erklären zu können, werden wir uns nun vorstellen müssen, dass in jeder Zeiteinheit sich immer eine gewisse Menge der Verbindung aus den Bestandteilen bildet, die sich aber sofort, und in derselben Zeit, aufs Neue wieder durch Dissociation in ihre Bestandteile auflöst. Diese Menge können wir also als eine Funktion der Temperatur ansehen, und bezeichnen wir dieselbe durch F(t), so kann die Gleichung geschrieben werden

$$k\,p^\alpha\,q^\beta\,r^\gamma = k'\,F(t).$$

Betrachten wir nun den allgemeinen Fall, wo sich neben den Mengen p, q und r der dissociierten Bestandteile noch die Menge P der ursprünglichen Verbindung vorfindet, so wird, dem entsprechend, die

[1]) Dieselben sind schon von G. Lemoine (Encycl. chim. I, 2, 309. Paris 1882), doch ohne nähere Begründung, beanstandet worden.

aktive Masse der ursprünglichen Verbindung im Gleichgewichtszustande gleich $P + F(t)$ zu setzen sein. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Dissociation vor sich geht, wird demgemäss durch $k'(P + F(t))$ auszudrücken sein, und die Gleichgewichtsgleichung lautet somit $k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = k' P (+ F(t))$."

Das Unhaltbare in dieser Deduktion ist offenbar die Grösse $F(t)$. Ist vorausgesetzt, dass die Dissociation vollständig sei, so kann der von den Autoren angenommene Prozess der Bildung einer gewissen Menge der Verbindung, die sich „sofort" wieder zersetzt, gar nicht stattfinden, da die Geschwindigkeit der Bildung und Zersetzung nicht von einander unabhängig sind. Wenn also $F(t)$ eine Bedeutung hat, so ist es die einer unendlich kleinen Grösse, und als solche muss sie in der Schlussgleichung neben P verschwinden.

Dasselbe ergiebt sich aus der Form der Gleichung, zu welcher die Autoren bei der Anwendung auf Stickstoffhyperoxyd gelangen. Ist π der Partialdruck der unzersetzten, π' der der zersetzten Verbindung, so finden sie $\pi'^2 = \psi(\pi + l)$, wo ψ und l von der Temperatur, nicht aber vom Druck abhängen. Setzt man hierin $\pi = 0$, so dass die ursprüngliche Verbindung vollständig zersetzt ist, so ist $\pi'^2 = \psi l$ und die Autoren sagen: „Die Grösse l bedeutet also den Partialdruck, welcher von der in der Zeiteinheit gebildeten Menge der Verbindung ausgeübt wird." Dies heisst aber doch nichts anderes, als dass trotz vollständiger Zersetzung die Zersetzung nicht vollständig ist, und die Gleichung hat wieder nur einen Sinn, wenn l gegen π' unbegrenzt klein ist. Trotzdem stimmt sie ganz gut mit der Erfahrung, wie die nachstehende Tabelle ausweist, in der $l = 1 \cdot 0$ cm gesetzt ist.

Temp.	Druck	ψ	ξ beob.	ξ ber.
57°	76·0	99·0	0·49	0·50
57°	40·7	99·0	0·64	0·63
29° 8	76·0	14·0	0·22	0·21
29° 8	39·5	14·0	0·28	0·29
27°	76·0	11·5	0·20	0·19
27°	3·5	11·5	0·99	0·98
22° 5	13·65	7·3	0·35	0·37
22° 5	10·1	7·3	0·39	0·43

Dies Ergebnis zeigt, wie wenig man berechtigt ist, eine Theorie für richtig zu halten, weil ihre Formeln sich mit einer Anzahl von Beobachtungen in Übereinstimmung bringen lassen.

Viertes Kapitel.
Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Probleme des chemischen Gleichgewichts.

1. **Vorbemerkung.** Im historischen Kapitel (S. 601) ist bereits darauf hingewiesen worden, dass der Zustand chemischer Stabilität in derselben Weise durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie geregelt wird, wie der der thermodynamischen Stabilität, durch einen Maximalwert der Entropie.

Damit aber der zweite Hauptsatz zu formulierbaren Ergebnissen führe, ist eine notwendige Voraussetzung, dass der Vorgang, auf welchen er angewendet werden soll, umkehrbar sei. Es sind also nicht die ausschliesslichen Reaktionen, sondern die Zustände chemischen Gleichgewichts infolge entgegengesetzter Vorgänge, insbesondere der Dissociationserscheinungen, auf welche der zweite Hauptsatz Anwendung findet. Das Gebiet der chemischen Statik im eigentlichen Sinne ist das des zweiten Hauptsatzes, dagegen entgehen ihm die Erscheinungen des Reaktionsverlaufes, die chemische Kinetik und Dynamik.

So wertvoll die thermodynamische Grundlegung der Theorie dieser Gebiete, wie sie zuerst von A. Horstmann bewirkt wurde, auch ist, so liegt doch in der angegebenen Beschränkung ein Hindernis, die Verwandtschaftslehre hierauf zu bauen. Ich habe deshalb vorgezogen, von dem umfassenden Prinzip der Massenwirkung, welches auf alle Gebiete gleichmässig Anwendung findet, auszugehen. Doch wird eine nochmalige Ableitung der Ergebnisse dieser Theorie auf Grundlage des thermodynamischen Prinzips nicht überflüssig sein, da auf diese Weise neben der empirischen Bestätigung derselben, welche in den vorangegangenen Kapiteln enthalten ist, auch eine theoretische gewonnen wird. Daneben kann es nicht fehlen, dass auch auf dem neuen Wege Neues, insbesondere in Bezug auf den Einfluss der Temperatur zu Tage treten wird.

2. **Die Verdampfungsformel.** Die latente Dampfwärme steht mit dem Dampfdruck und der absoluten Temperatur in einer einfachen Beziehung, welche früher bereits abgeleitet wurde (S. 393). Sie lautet

$$\varrho = \mathrm{T\,u}\frac{\mathrm{d\,p}}{\mathrm{d\,T}}$$

wo ϱ die latente Dampfwärme, T die absolute Temperatur, u die Volumzunahme bei der Verdampfung und p den Druck bedeutet. Die Voraussetzungen, welche bei der Ableitung gemacht wurden, sind, dass der Druck eine Funktion der Temperatur allein, und dass der Vorgang umkehrbar sei. Beide Voraussetzungen treffen bei der Dissociation eines festen Stoffes, der

Gase ausgiebt oder sich in solche verwandelt, gleichfalls zu, und somit kann die Gleichung auch auf derartige Vorgänge angewendet werden.

Den ersten Gebrauch machte Horstmann von der Formel, um die Dampfwärme des Salmiaks zu ermitteln[1]), indem er den Dissociationsdruck derselben mass. Durch Darstellung der beobachteten Werte mittelst der von Biot gegebenen Interpolationsformel $\log. p = a + b\,\alpha^{\tau}$, wo die Konstanten folgende Werte annehmen

$$a = 5{\cdot}15790$$
$$b = -3{\cdot}34598, \log. b = 0{\cdot}524394$$
$$\log. \alpha = 0{\cdot}9989266 - 1$$
$$\tau = t - 258^{0}5$$

erhielt Horstmann die Werte von $\frac{dp}{dT}$; u lässt sich leicht aus der theoretischen Dichte des Gemenges von Chlorwasserstoff und Ammoniak, 0·925, berechnen, woraus sich φ für verschiedene Temperaturen ergiebt. Horstmann erhielt für 1 g Salmiak $\varrho = 700$ bis 800 cal, also für $NH^4Cl = 53{\cdot}5$ g 375 bis 428 K, für Temperaturen von 340° bis 220°. Die Verbindung von Chlorwasserstoff und Ammoniak im Gaszustande zu festem Salmiak hat (S. 184) für Zimmertemperatur bei unmittelbarer Messung 445 K gegeben, aus der Neutralisationswärme berechnet sich 418 K. Beide Zahlen stimmen genügend mit der obigen überein; Chlorammonium verbraucht beim Verdampfen die ganze Bildungswärme aus Chlorwasserstoff und Ammoniak, so dass der Dampf desselben vollständig, oder fast vollständig dissociiert ist.

3. **Natriumphosphat.**[2]) Kurze Zeit darauf wendete Horstmann dieselbe Gleichung auf die inzwischen veröffentlichten Messungen von Debray am Natriumphosphat und am kohlensauren Kalk an[3]). Obwohl die Rechnung wegen ungenügender Genauigkeit der Druckwerte nur angenäherte Resultate geben kann, führe ich sie hier an, um den Gang derselben auseinander zu setzen.

Zunächst muss eine Entscheidung über die Einheit getroffen werden, in welcher die einzelnen Grössen ausgedrückt werden: wir wollen wie das in der mechanischen Wärmetheorie gebräuchlich ist, Gravitationseinheiten benutzen, d. h. das Gewicht eines Gramms als Krafteinheit ansehen. Die Grösse u wollen wir nicht auf ein Gramm, sondern eine Gramm-Molekel, also 18 g Wasser oder 44 g Kohlensäure beziehen.

---

[1]) B. B. 2, 137. 1869.

[2]) Die Paragraphen 3 und 4 können von Anfängern überschlagen werden.

[3]) L. A. Erg. 8, 112. 1870—72.

Das Volum einer Gramm-Molekel eines Gases aber ist (1, 131) bei 0^0 und 76 cm Druck 22330 und bei der absoluten Temperatur T und dem Druck $p = 22330 \frac{T}{273} \cdot \frac{76}{p}$.

Der Druck p ist in Gravitationseinheiten, in Grammen pro cm^2 auszuwerten. Da das spezifische Gewicht des Quecksilbers 13·595 beträgt, so ist der Druck von 1 cm Quecksilber gleich 13·595 Gravitationseinheiten zu setzen. Die Wärmemenge ϱ endlich ergiebt sich durch Division des in Gravitationsmass erhaltenen Wertes mit dem mechanischen Wärmeäquivalent 42355 in kleinen Calorieen.

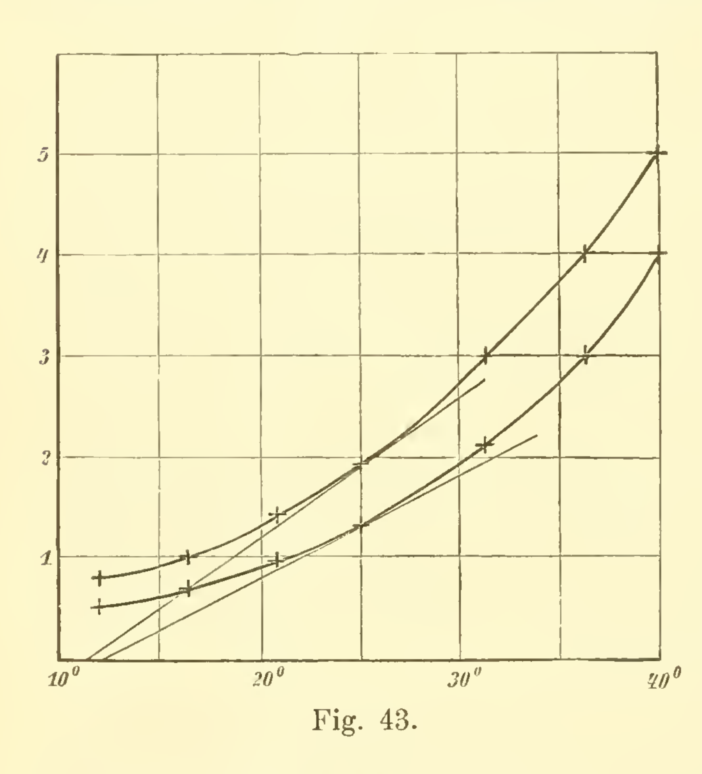


Fig. 43.

Zeichnet man die Kurve für den Dampfdruck des Krystallwassers im Natriumphosphat, und legt bei 25^0 eine Tangente an dieselbe, so ist der Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$ aus dem Verhältnis der Ordinate zur zugehörigen Abscisse zu erschliessen. Die Fig. 43 zeigt die beiden Kurven nebst den bei 25^0 gezogenen Tangenten. Ich erhalte aus meiner Zeichnung die Differentialquotienten zu 0·1056 und 0·1363, während Horstmann 0·1105 und 0·1275 findet; dieselben müssen noch mit 13·593 multipliziert werden, um in Gravitationseinheiten ausgedrückt zu sein, woraus $\frac{dp}{dT}$ gleich 1·502 und 1·733 nach Horstmanns Zahlen folgt.

Da die Drucke bei 25^0 gleich 1·32 und 1·86 cm sind, so folgt nach der obigen Formel $u = 22330 \frac{298}{273} \cdot \frac{76}{1 \cdot 32} = 1403000$ und $22330 \frac{298}{273} \cdot \frac{76}{1 \cdot 86} = 995800$. Werden diese Zahlen noch mit den Werten $\frac{dp}{dT}$ und T multipliziert und mit dem mechanischen Wärmeäquivalent 42355 dividiert, so folgt endlich $\varrho_1 = 14830$ cal und $\varrho_2 = 12150$ cal. Diese Grössen bedeuten die Wärmebindung bei der Verdampfung von 18 g Wasser aus den beiden Hydraten des Natriumphosphats bei 25^0 und 1·32 und 1·86 cm Druck. Um diese Werte mit den thermochemischen

Daten zu vergleichen, welche die Bindungswärme des Phosphats mit flüssigem Wasser geben, müssen wir die Wärmemenge in Abzug bringen, welche bei der Umwandlung des Wasserdampfes unter den gegebenen Umständen in flüssiges Wasser frei wird. Dazu drücken wir zunächst den Dampf zusammen, bis er gesättigt ist und verdichten ihn dann weiter zu flüssigem Wasser.

Der erste Teil erfordert die Arbeit $\int p\,d\,v$ und giebt daher die Wärmemenge $\frac{1}{42355}\int p\,d\,o$. Wir können hierbei die Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes annehmen und haben daher $p\,v = R\,T$ und, da T konstant ist, $p\,d\,v + v\,d\,p = 0$. Ersetzen wir $p\,d\,v$ durch $-v\,d\,p$ und v durch $\frac{R\,T}{p}$, so wird die Wärmemenge $-\frac{R\,T}{42355} = \int \frac{d\,p}{p} = \frac{R\,T}{42355} \log. \text{nat.} \frac{p_2}{p_1}$ frei, wo p_2 der Druck des gesättigten Wasserdampfes, 2·355 cm und $p_1 = 1{\cdot}32$, resp. 1·86 cm, der Zersetzungsdruck des Natriumphosphats ist. Die Grösse RT (I, 129) beträgt in Gravitationseinheiten $22300 \times 1033 \times \frac{298}{273}$; multipliziert man sie mit den Werten $\log. \text{nat.} \frac{p_2}{p_1}$, welche 0·5356 und 0·1927 betragen und dividiert endlich durch das mechanische Wärmeäquivalent, so erhält man die Kompressionswärme zu 307 und 111 cal. Die Verdichtungswärme des gesättigten Dampfes von 25° zu Wasser zu gleicher Temperatur folgt aus Regnaults Messungen (S. 51) zu 10604 cal. Addiert man die Kompressionswärme, und zieht die Summen 10911 cal. und 10716 von den oben gefundenen Werten für ϱ ab, so bleibt 4115 cal. und 1435 cal. oder 41 *K* und 14 *K* für die Verbindungswärme von einem Atom Wasser mit Natriumphosphat zu dem wasserärmeren und dem wasserreicheren Hydrat nach. Thomsen hat (S. 180) die Werte 30 und 22 *K* gefunden. Die Unterschiede können nicht befremden, da die Bestimmung des Differentialquotienten $\frac{d\,p}{d\,T}$ nur angenähert ist, und ein Fehler von fünf Prozent in demselben den Endwert um 20 bis 40 Prozent falsch macht. Umgekehrt liesse sich aus den gefundenen Werten der Verbindungswärme der Differentialquotient mit viel grösserer Genauigkeit berechnen. Indessen genügt die vorhandene Übereinstimmung doch, um die Anwendbarkeit der Theorie zu zeigen.

4. **Calciumcarbonat.** Die Messungen von Debray sind nicht in genügender Anzahl vorhanden, um die Konstanten der Biotschen Dampfdruckformel zu bestimmen, da nur die Drucke Null bei 440°, 8·5 bei 860° und 52·0 bei 1040° angegeben sind. Nimmt man indessen

an[1]), dass die Formel gültig ist, und setzt in $\log. p = a + b\,\alpha^\tau$ zunächst $\tau = t - 860^0$, wo t die Celsiustemperatur ist, so ist $\log. p_1 = a + b$, $\log. p_2 = a + b\,\alpha^{180}$, woraus $b = \frac{\log. p_2 - \log. p_1}{\alpha^{180} - 1}$ und $a = p_1 - b$ sich ergiebt. Differenziert man die ursprüngliche Gleichung und setzt die bestimmten Werte p_1 und $\tau - o$, sowie p_2 und $\tau = 180$ ein, so kommt $\frac{d\,p_1}{d\,t} = p_1 \log. \alpha$ und $\frac{d\,p_2}{d\,t} = p_2 \log. \alpha \cdot \alpha^{180}$,

$$\frac{\frac{d\,p_2}{d\,t}}{\frac{d\,p_1}{d\,t}} = \frac{p_2}{p^1}\,\alpha^{180}.$$

Setzen wir ebenso p_1 und o, und p_2 und 180 in die Gleichung $\varrho = u\,T\,\frac{d\,p}{d\,t}$ ein, so folgt $\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \frac{u_2\,T_2}{u_1\,T_1} \cdot \frac{\frac{d\,p_2}{d\,t}}{\frac{d\,p_1}{d\,t}}$, was mit der vorigen Gleichung ergiebt

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \frac{u_2\,T_2\,p_2}{u_1\,T_1\,p_1} \cdot \alpha^{180}.$$

Nun ist $u_1 = 22300\,\frac{T_1}{273} \cdot \frac{76}{p_1}$ und $u_2 = 22300\,\frac{T_2}{273} \cdot \frac{76}{p_2}$, somit $\frac{u_2\,p_2}{u_1\,p_1} = \frac{T_2}{T_1}$

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \frac{T_2^2}{T_1^2}\,\alpha^{180}.$$

Da die Verbindungswärme ϱ sich nur wenig mit der Temperatur ändert, so kann man sie in erster Annäherung konstant setzen; dadurch erhält man $\frac{\varrho}{\varrho_1} = 1$ und $\alpha^{180} = \frac{T_1^2}{T_2^2}$. Auf diese Weise findet man die Grösse α der Biotschen Gleichung, und dadurch leicht die anderen Werte; es wird $\log. \alpha = 0{\cdot}9988426 - 1$, $a = 2{\cdot}99377$ und $b = -2{\cdot}06435$. Die Zersetzungswärme ϱ ergiebt sich darnach zu 270 K. Aus den thermochemischen Versuchen folgt sie zu 425 K. Es ist ein ziemlich grosser Unterschied, der zum Teil durch die Unsicherheit der Daten, zum Teil aber sich daraus erklärt, dass der erhaltene Wert für 900° bis 1000° gilt, während die Zahl 425 K bei gewöhnlicher Temperatur gemessen ist.

In etwas anderer Weise hat Peslin[2]) die Rechnung geführt. Da,

---

[1]) Horstmann, L. A. Suppl. 8, 128.

[2]) A. ch. ph. (4) 24, 208. 1871.

wie oben berechnet, $u = 22330 \frac{T}{273} \cdot \frac{76}{p}$ ist, so geht die Gleichung $\varrho = uT \frac{dp}{dT}$ über in $\varrho = 22330 \frac{T^2}{273} \cdot \frac{76}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ oder $\frac{dp}{p} = \varrho \cdot \frac{273}{T^2 . 76 \times 22330} dT$[1]) und durch Integration folgt hieraus zwischen den Grenzen p_1 T_1 und p_2 T_2, wenn ϱ konstant gesetzt wird

$$\log.\,\text{nat.}\,\frac{p_2}{p_1} = \varrho \frac{273}{1033 \times 22330} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

oder

$$\varrho = \frac{1033 \times 22330 \cdot \log.\,\text{nat.}\,\frac{p_2}{p_1}}{273\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Substituiert man die Werte, und dividiert durch das mechanische Wärmeäquivalent, um auf Wärmemass überzugehen, so erhält man $\varrho = 299\,K$.

Man kann auch, wie Peslin thut, dieselbe Gleichung auf Wasser anwenden, welches bei $48^0 4$ den Druck 8·5 und bei $89^0 8$ den Druck 52·0 cm hat. Wir erhalten demnach

$$\log.\,\text{nat.}\,\frac{p_2}{p_1} = \frac{100 \times 273}{76 \times 22330} \left(\frac{1}{T'_1} - \frac{1}{T'_2}\right)$$

wo $100\,K$ die latente Wärme des Wasserdampfes bei etwa 70^0 $T'_1 = 273 + 48^0 4$ und $T'_2 = 273 + 89^0 8$ ist. Da p_1 und p_2 dieselben Werte, wie oben haben, so folgt durch Division beider Gleichungen für log. nat. $\frac{p_2}{p_1}$

$$\varrho = 100 \frac{\frac{1}{T'_1} - \frac{1}{T'_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 291\,K.$$

Die Zahl stimmt mit der vorher erhaltenen ziemlich gut überein; beide sind um 8 bis 10 Prozent höher, als der von Horstmann berechnete Wert. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass Debrays Zahlen vermutlich einen ziemlich bedeutenden Fehler enthalten, da der Unterschied der Temperatur allein die Differenz gegen die kalorimetrisch gefundene Zahl $425\,K$ nicht wohl erklärt.

5. **Einführung des Entropiesatzes.** Die Anwendung der in den vorstehenden Paragraphen behandelten Gleichung ist beschränkt, und wenn auch, wie Horstmann gelegentlich gezeigt hat, durch bestimmte

[1]) Es ist überall $dt = dT$.

Annahmen das Gebiet desselben erweitert werden kann, so werden auf diesem Wege doch Hypothesen von zweifelhafter Berechtigung nötig gemacht, die den Ergebnissen eine entsprechende Unsicherheit aufdrücken.

Deshalb bedeutet es einen erheblichen Fortschritt, dass Horstmann das im zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie enthaltene Entropieprinzip unter ausdrücklicher Formulierung auf chemische Vorgänge anwendete.[1]) Implicite ist dasselbe schon in der oben gebrauchten Gleichung enthalten, wie denn die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf einzelne hierhergehörige Fälle, insbesondere Salzlösungen in weit ältere Zeiten zurückreicht, da schon 1858 Kirchhoff,[2]) wie 1870 C. M. Guldberg[3]) entsprechende Betrachtungen angestellt haben. Aber die Ausdehnung derselben auf chemische Verbindungen aller Art auf Grundlage des Satzes, dass bei jedem Komplex von Vorgängen die Entropie nur konstant bleiben oder zunehmen kann, und dass ein stationärer Zustand oder Gleichgewicht nur eintritt, wenn die Entropie einen Maximalwert hat, ist doch ein selbständiger Fortschritt fundamentaler Art.

Die analytische Bedingung dafür, dass eine Funktion einen Maximalwert hat, ist bekanntlich die, dass die Änderung derselben gleich Null ist.

„Eine Reaktion, welcher Art sie auch sei, kann nur beginnen und sich fortsetzen, wenn die gesamte Zunahme, welche die Entropie durch die einzelnen Vorgänge erleidet, die gleichzeitige Abnahme überwiegt, denn wie wir wissen kann im Ganzen die Entropie nicht abnehmen. Die Reaktion muss daher aufhören in dem Augenblick, in welchem die Abnahme grösser werden will, als die Zunahme, d. h. in dem Augenblick, in welchem die Gesamtzunahme gleich Null ist. So kommt man zu dem mathematischen Ausdruck für die Bedingung des Gleichgewichtszustandes bei der Dissociation. Es muss $dS = o$ sein, wenn S die Entropie des Systems bedeutet. Diese Gleichung enthält die ganze Theorie der Dissociation.“

Man darf hinzufügen, dass die Gleichung auch die Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände enthält. Der Autor wendet sie selbst in derselben Abhandlung mit Erfolg auf Vorgänge an, welche sicher keine Dissociationserscheinungen sind. Indessen erfordert ihre Anwendung die Erfüllung bestimmter Voraussetzungen, deren Klarstellung erst die Folgezeit gebracht hat.

---

[1]) L. A. 170, 192, 1873.

[2]) Pogg. 103, 177. 1858.

[3]) Christiania Vet. Selsk. Förhandl. 1870.

6. **Thermodynamische Untersuchungen von J. Millard Gibbs.** Die bei Horstmann einigermassen skizzenhaft gebliebene Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Probleme des chemischen Gleichgewichts erfuhr bald darauf, und wahrscheinlich ganz unabhängig von jenem, eine ungewöhnlich ausgedehnte und tiefgehende Behandlung durch J. W. Gibbs.[1]) Dieser stellte sich die Aufgabe, in ganz allgemeiner Weise die Bedingungen der Stabilität beliebiger Systeme zu ermitteln. Die Untersuchungen beziehen sich daher auf viel allgemeinere Fragen, als bloss die Gesetze der chemischen Statik; aus denselben kann an dieser Stelle nur der allgemeine Gang, und die spezielle Anwendung auf einige Dissociationserscheinungen andeutend wiedergegeben werden.

Zunächst stellt der Autor fest, dass es neben der Entropie noch eine Anzahl anderer Funktionen giebt, welche die Eigenschaft haben, dass ihre Maximalwerte das Vorhandensein von stabilen oder Gleichgewichtszuständen bedingen. Derartige Funktionen waren in der Mechanik schon lange bekannt und hatten den Namen Kräftefunktion oder auch Potentialfunktion erhalten.

Eine derartige Kräftefunktion auf dem Gebiet der Thermodynamik ist zunächst die Entropie, und Gibbs stellt als Kriterium der Stabilität die Sätze auf:

I. Für das Gleichgewicht irgend eines isolierten Systems ist es notwendig und ausreichend, dass bei allen Zustandsänderungen, welche keine Änderung der Energie bedingen, die Änderung der Entropie Null oder negativ ist.

Ist S die Entropie und U die Energie, so kann der Satz ausgedrückt werden durch

$$(\delta S)_u \leqq 0$$

wo der Index u ausserhalb der Klammer angiebt, dass diese Grösse bei der Variation konstant sein soll.

II. Für das Gleichgewicht irgend eines isolierten Systems ist es notwendig und ausreichend, dass bei allen Zustandsänderungen, welche ohne Änderung der Entropie erfolgen, die Änderung der Energie Null oder positiv ist.

Diese Bedingung ist ausgedrückt durch

$$(\delta U)_S \geqq 0.$$

Die beiden Gleichungen bedingen sich gegenseitig. Denn wäre die erste nicht erfüllt, so könnten wir eine Zustandsänderung bewirken, für welche

$$\delta S > 0 \text{ und } \delta U = 0.$$

[1]) Trans. of the Connecticut Acad. III, 108 und 343. 1874—78.

Jetzt führen wir Wärme ab, wodurch gleichzeitig die Energie und Entropie vermindert wird, bis die Änderung der ersten aufgehoben ist. Alsdann ist

$$\delta S = 0 \text{ und } \delta U < 0$$

im Widerspruch mit der zweiten Gleichung. Wenn also die erste nicht erfüllt ist, kann die zweite nicht erfüllt sein. Ein gleicher Beweis lässt sich für die zweite Gleichung führen.

Für eine gegebene Menge eines homogenen Stoffes gilt der erste Hauptsatz $dQ = dU + p\,dv$, falls äussere Kräfte nur in Form eines Oberflächendruckes p thätig sind. Da $dS = \frac{dQ}{T}$ ist, so kann die Gleichung geschrieben werden

$$dU = T\,dS - p\,dv.$$

Bei chemischen Vorgängen können aber die Mengen der Stoffe nicht mehr als konstant betrachtet werden, und die Gleichung muss durch diejenigen Energiegrössen ergänzt werden, welche aus dem Entstehen oder Verschwinden der verschiedenen Komponeten resultieren. Bezeichnen wir die Mengen derselben mit dm_1, dm_2, ..., und nennen wir die Änderung, welche die Gesamtenergie des Systems durch das Entstehen der Mengeneinheit innerhalb desselben erfährt,[1] das Potential μ dieses Stoffes, so haben wir die Definitionen $\frac{dU}{dm_1} = \mu_1, \frac{dU}{dm_2} = \mu_2$ u. s. w. und die Gleichung wird

$$dU = T\,dS - p\,dv + \mu_1\,dm_1 + \mu_2\,dm_2 + \ldots.$$

Diese Gleichung bezieht sich, der Voraussetzung gemäss, auf einen homogenen Stoff, z. B. ein Gemenge verschiedener Gase. Besteht das System aber aus verschiedenen Teilen, welche für sich homogen, gegen einander aber heterogen sind, so geht die Gleichung über in

$$\begin{aligned} dU = {} & T'\,dS' - p'\,dv' + \mu_1'\,dm_1' + \mu_2'\,dm_2' + \ldots \\ & + T''\,dS'' - p''\,v'' + \mu_1''\,dm_1'' + \mu_2''\,dm_2'' + \ldots \\ & + T'''\,dS''' - p'''\,dv''' + \mu_1'''\,dm_1''' + \mu_2'''\,dm_2''' + \ldots \end{aligned}$$

wo die Accente sich auf die verschiedenen Teile beziehen. Soll Gleichgewicht stattfinden, so muss bei konstanter Entropie $dU \geqq 0$ sein, also auch die Summe rechts. Da in dem isolierten System notwendig

$$dS' + dS'' + dS''' + \ldots. = 0$$
$$dv' + dv'' + dv''' + \ldots. = 0$$

[1] Das Volum und die Entropie sollen dabei konstant bleiben.

$$d\,m_1' + d\,m_1'' + d\,m_1''' + \ldots = 0$$
$$d\,m_2' + d\,m_2'' + d\,m_2''' + \ldots = 0$$

so folgt, dass

$$T' = T'' = T''' = \ldots$$
$$p' = p'' = p''' = \ldots$$
$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots$$
$$\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots$$

d. h. damit ein aus verschiedenen Teilen bestehendes System im Gleichgewicht ist, muss überall die gleiche Temperatur und der gleiche Druck herrschen, und das Potential jedes Bestandteils muss überall denselben Wert haben.

Die Grössen m_1, m_2, m_3 . . . u. s. w., welche als unabhängig veränderlich betrachtet wurden, hängen häufig von einander ab, insofern sich die verschiedenen Stoffe in einander umwandeln. Die betreffenden Bedingungsgleichungen lassen sich leicht einführen, indem man mittelst derselben einzelne der Grössen $m_1\, m_2 \ldots$ eliminiert.

7. **Fundamentalgleichungen.** Jede Grösse, welche den Zustand eines Systems vollständig bestimmt, nennt Gibbs eine Fundamentalgleichung. Eine solche ist die oben gegebene

$$d\,U = T\,d\,S - p\,d\,v + \mu_1\,d\,m_1 + \mu_2\,d\,m_2 + \ldots$$

Man kann die Untersuchung häufig vereinfachen durch die Einführung neuer Funktionen. Wir definieren

$$\psi = U - T\,S;$$

durch Differenzieren und Vergleichen mit der obigen Gleichung erhalten wir

$$d\,\psi = -S\,d\,T - p\,d\,v + \mu_1\,d\,m_1 + \mu_2\,d\,m_2 + \ldots$$

als eine neue Fundamentalgleichung. Die Bedeutung von ψ erhellt aus Folgendem. Wenden wir die Definitionsgleichung auf zwei Zustände an, so ist bei gleicher Temperatur

$$\psi' - \psi'' = U' - U'' - T\,(S' - S'').$$

Beim Übergang des Systems aus einem Zustand in den anderen durch einen umkehrbaren Vorgang sei die Arbeit W gethan und die Wärme Q empfangen worden; dann ist

$$U' - U'' = W - Q$$

und da $\frac{Q}{T} = S'' - S'$, so folgt

$$\psi' - \psi'' = W$$

oder für eine unbegrenzt kleine Änderung

$$-d\,\psi = d\,W.$$

Somit ist $-\psi$ auch eine Kräftefunktion des Systems, und zwar für konstante Temperatur und ihr Differential stellt die zur Änderung des Systems erforderliche Arbeit dar, wie es die Eigenschaft der Kräftefunktion ist. Somit ist eine weitere Bedingung des Gleichgewichts gegeben durch

$$(\delta \psi)_T \geqq 0.$$

Die Äquivalenz dieser Bedingung mit den früheren kann durch ähnliche Betrachtungen, wie die oben angewendeten, bewiesen werden.

Wir definieren eine weitere Funktion

$$\chi = U + p v$$

woraus ähnlich wie oben mit Hilfe der ersten Fundamentalgleichung folgt

$$d \chi = T d S + v d p + \mu_1 d m_1 + \mu_2 d m_2 + \dots$$

Die Bedeutung von χ ergiebt sich aus der Definition, wenn man diese auf zwei Zustände bei konstantem Druck anwendet

$$\chi'' - \chi' = U'' - U' + p(v'' - v')$$

Da $Q = U'' - U' + p(v'' - v')$ ist, so ist $\chi'' - \chi' = Q$ oder $-d\chi = dQ$ und χ mag die Wärmefunktion für konstanten Druck genannt werden (ebenso wie die Energie die Wärmefunktion für konstantes Volum ist), da bei allen Änderungen, bei welchen der Druck konstant ist, die Abnahme von χ der entwickelten Wärme gleich ist.

Endlich soll eine Funktion ζ definiert werden

$$\zeta = U - T S + p v$$

woraus $$d \zeta = - S d T + v d p + \mu_1 d m_1 + \mu_2 d m_2 + \dots .$$

Wenn die erste Fundamentalgleichung in Bezug auf die Mengen $m_1, m_2, \dots$ integriert wird, so erhält man

$$U = T S - p v + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots .$$

Vereinigt man dies mit der Definition von ζ, so folgt

$$\zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots .$$

Die Gleichung gilt für einen homogenen Stoff. Sind mehrere nicht homogene Stoffe in Berührung, welche entweder gleich zusammengesetzt sind, oder von denen die einen sich in die anderen durch Verbindung oder Zersetzung umwandeln können, so findet Gleichgewicht statt, da die Bedingung

$$(\delta \zeta)_{T, p} \geqq 0$$

erfüllt sein muss,[1]) wenn ζ für gleiche, resp. äquivalente Mengen der

[1]) Der Nachweis der Äquivalenz dieser Bedingung mit den analogen findet auf ähnliche Weise wie früher statt.

einzelnen heterogenen Anteile den gleichen Wert hat. Besteht z. B. ein System aus a Teilen Wasser und b Theilen Salz, wobei das Wasser teilweise als Dampf und das Salz teilweise in fester Form zugegen ist, so muss der Wert von ζ für die Menge a + b der Lösung gleich sein der Summe der Werte von ζ für a Teile Dampf und b Teile Salz sein.

Mit Hilfe der eben eingeführten Funktionen kann man den Begriff des Potentials mannigfaltiger definieren.

Wenn einer homogenen Masse eine unbegrenzt kleine Menge eines Stoffes hinzugefügt wird, wobei

- das Volum und die Entropie
- das Volum und die Temperatur
- der Druck und die Entropie
- der Druck und die Temperatur

konstant bleibt, so ist das Potential des Stoffes in der gegebenen Masse gleich dem Zuwachs

- der Energie
- der Funktion ψ
- der Funktion χ
- der Funktion ζ

, dividiert durch die hinzugefügte Menge des Stoffes. Die Sätze folgen unmittelbar aus den Definitionsgleichungen der Funktionen.

Die Anwendung dieser Formeln und Sätze auf Gleichgewichtsprobleme gestaltet sich nun so, dass je nach den Bedingungen, unter welchen der fragliche Vorgang verläuft, eine der erwähnten Fundamentalgleichungen angesetzt wird; differenziert man sie, und setzt den Differentialquotienten gleich Null, so hat man die Definition des Gleichgewichtszustandes. Freilich ist diese Operation in den meisten Fällen nicht ohne weiteres ausführbar, da man die Energie und Entropie bisher nur bei vollkommenen Gasen als Funktion von Druck, Volum und Temperatur kennt (II, 395), doch lässt sich auch aus den implicit bleibenden Formeln manches Resultat von Bedeutung gewinnen.

8. **Die freie Energie.** Während bei Gibbs die neu eingeführten Funktionen ψ, χ und ζ einen ziemlich abstrakten Charakter behalten, ist von Helmholtz die eine derselben, ψ, die Kräftefunktion bei konstanter Temperatur, in äusserst anschaulicher und fruchtbarer Weise verwertet worden. Ich gebe die Entwicklung[1]), welche allgemeiner ist, als die von Gibbs, nachstehend wieder.

Diejenigen Systeme, welche durch zwei Veränderliche vollständig bestimmt sind, bilden nur eine geringe Gruppe unter der Anzahl der

---

[1]) Helmholtz, Math. u. naturw. Mitt. d. Berl. Ak. I, 7 u. 489. 1882 und II, 373. 1883.

möglichen Systeme, deren thermodynamische Kenntnis von Bedeutung ist. Man übersieht indessen alsbald, dass alle Energieformen besonderer Art sich nach Art und Beschaffenheit äusserer Energie verhalten. So können z. B. elektrische und magnetische Zustände den Körpern erteilt, oder von ihnen entfernt werden, ohne dass ihre innere Energie sich ändert. In der ersten Hauptgleichung $dQ = dU + dW$ werden die möglichen mehreren Veränderlichen daher nur in dem Gliede dW enthalten sein. Sei π das Mass des fraglichen Zustandes (z. B. eine Elektrizitätsmenge) und $\Pi d\pi$ die bei der Zustandsänderung $d\pi$ gewirkte Arbeit (also Π eine elektromotorische Kraft), so erhält, wenn π als Veränderliche gewählt wird, der erste Hauptsatz die Form

$$dQ = \frac{dU}{dT} dT = \Sigma \left\{ \left(\frac{dU}{d\pi} + \Pi \right) d\pi \right\} \qquad \text{(I b)}$$

Das Summenzeichen Σ deutet an, dass beliebig viele Parameter Π vorkommen können. Der zweite Hauptsatz nimmt die Form an

$$\frac{dQ}{T} = dS = \frac{dS}{dT} dT + \Sigma \left\{ \frac{dS}{d\pi} d\pi \right\} \qquad \text{(II b)}$$

Aus beiden Gleichungen folgt durch Gleichsetzung der mit dT, resp. $d\pi$ multiplizierten Glieder

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dU}{dT} \quad \text{und} \quad \frac{dS}{d\pi} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{dU}{d\pi} + \Pi \right\}$$

Wird wieder die erste Gleichung nach π, die zweite nach T differenziert, so folgt nach Elimination von $\frac{d^2 S}{dT . d\pi} = \frac{d^2 U}{dT . d\pi}$

$$T \frac{d\pi}{dT} = \frac{dU}{d\pi} + \Pi.$$

Aus der zweiten der beiden letztgenannten Gleichungen folgt der Wert von Π

$$\Pi = \frac{d}{d\pi} \left\{ ST - U \right\}.$$

Nun führt Helmholtz die Funktion F ein, welche er definiert

$$F = U - TS.$$

Da U und S nur vom Zustand des Körpers abhängen, so wird durch F gleichfalls eine bestimmte Eigenschaft des Körpers bezeichnet, die nur von seinem Zustande abhängt. Setzt man den Ausdruck in die vorige Gleichung so folgt

$$\Pi = -\frac{dF}{d\pi}.$$

Da $\Pi \, d\pi$ nach der Definition die freiwerdende Arbeit oder verfügbare Energie ist, so stellt die Funktion F bei allen in konstant bleibender Temperatur vorgehenden Übergängen den Wert der potentiellen Energie dar.

Helmholtz nennt die Funktion F die freie Energie. Sie ist derjenige Teil der Gesamtenergie, welcher vollständig in beliebige andere Energieformen übergeführt werden kann. Da $U = F + TS$, so ist TS im Gegensatz dazu die gebundene Energie. Es ist dies derjenige Teil der Energie, welcher zur Herstellung des durch den Entropiewert S festgestellten Zustandes erforderlich ist, und welcher, da jeder existenzfähige Zustand einem Entropiemaximum entspricht, nicht innerhalb des Systems und ohne äussere Einwirkung in andere Formen übergehen kann.

Die Funktion F hat (wie schon früher von Massieu gefunden war) die Eigenschaft, dass man durch sie alle Grössen ausdrücken kann, welche den Zustand des Systems bestimmen. Aus der Definitionsgleichung

$$F = U - TS$$

folgt durch Differenzieren nach T

$$\frac{dF}{dT} = \frac{dU}{dT} - S - T\frac{dS}{dT}.$$

Da oben

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dU}{dT}$$

gefunden war, so folgt

$$S = -\frac{dF}{dT}$$

als Wert der Entropie, während gleichzeitig für die Energie sich ergiebt

$$U = F - T\frac{dF}{dT}.$$

Ebenso wie hier Entropie und Energie als Funktionen der freien Energie F dargestellt sind, lassen sich auch für andere Eigenschaften entsprechende Gleichungen finden.

Die Anwendung dieser Sätze auf chemische Vorgänge beruht auf der Überlegung, dass die Arbeitsfähigkeit chemischer Energie von dem Anteil der freien Energie darin bestimmt wird, da nur die letztere in andere Formen frei verwandelbar ist. Helmholtz hat besonders auf das früher (S. 509) erörterte Problem von der Umwandlung chemischer Energie in elektrische, oder das Verhältnis zwischen Wärmetönung und

elektromotorischer Kraft Bezug genommen. Das dort gewonnene Ergebnis, dass zwischen diesen beiden keine Äquivalenz bestehe und bestehen könne, erlangt durch diese Forschungen seine theoretisch vertiefte Begründung. Nicht die thermochemisch messbare Energiedifferenz bei dem chemischen Vorgang im Element, sondern die bei diesem verfügbar werdende freie Energie, welche kleiner, aber auch grösser sein kann als jene, bestimmt die elektromotorische Kraft. Helmholtz hat diese Folgerung mittelst Messungen von Konzentrationsströmen scharf bestätigen können; auf die Einzelheiten muss verwiesen werden.

9. **Das thermodynamische Potential.** Es wurde schon erwähnt, dass in der analytischen Mechanik für bestimmte, sehr allgemeine Arten von Kräften Funktionen existieren, welche die Eigenschaft haben, dass ihre negativen Differentialquotienten nach irgend welchen Richtungen den Wert der dorthin wirkenden Kraftkomponente angeben; werden dieselben gleich Null, so existiert keine Komponente und es tritt Gleichgewicht ein. Gleichzeitig hat die ursprüngliche Funktion, wenn ihr Differentialquotient Null wird, ein Maximum oder Minimum.

Diese Funktion hat für Kräfte, welche nach Art der Gravitations- und elektrischen Kräfte proportional dem Produkt der Massen und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung wirken, die Form $\frac{m_1 m_2}{r}$; von der vielseitigen Anwendbarkeit dieser Kräfte- oder Potentialfunktion sind früher (S. 466) einige Beispiele gegeben worden. In der Thermodynamik spielen die Funktionen von W. Gibbs dieselbe Rolle, und P. Duhem hat deshalb vorgeschlagen, sie mit dem Namen des thermodynamischen Potentials zu belegen.[1])

Insbesondere sind die Funktionen ψ und ζ, welche die Kräftefunktionen für konstantes Volum und für konstanten Druck darstellen, und von denen die erste mit der freien Energie von Helmholtz übereinstimmt, von vielfältiger Anwendung. Für dieselben gelten die Sätze:

a. Isothermische Vorgänge, durch welche das thermodynamische Potential anwächst, sind nicht möglich.

b. Isothermische Vorgänge, durch welche das thermodynamische Potential abnimmt, sind möglich, aber sie sind nicht umkehrbar.

c. Damit ein isothermischer Vorgang umkehrbar sei, ist es nötig

---

[1]) Le potentiel thermodynamique, Paris 1886. Das wertvolle Buch ist mir leider erst während des Druckes zugekommen, so dass ich es nicht in umfänglicher Weise habe benutzen können. Es sei hiermit denen empfohlen, welche sich in die vorliegenden Fragen vertiefen wollen.

und ausreichend, dass das thermodynamische Potential während des ganzen Vorgangs seinen Wert nicht ändert.

d. Wenn das thermodynamische Potential ein Minimum ist, so befindet sich das System in einem Gleichgewichtszustande.

Ein System hat nur dann ein thermodynamisches Potential, wenn die äusseren Kräfte ein mechanisches Potential haben. In der Anwendung auf chemische Vorgänge, bei denen ausser einem konstanten Oberflächendruck keine äusseren Kräfte aufzutreten pflegen, ist diese Bedingung wohl stets erfüllt.

10. **Anwendung auf vollkommene Gase.** Gibbs hat bereits[1]) zum Zwecke der Berechnung der Dissociationsvorgänge die Formeln entwickelt, welche seine Funktionen unter der Voraussetzung annehmen, dass die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac, sowie das von Regnault über die Unveränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur Geltung haben. Auf Grundlage der bereits früher (S. 395) mitgeteilten Werte für die Energie und Entropie vollkommener Gase lassen sie sich ohne weiteres hinschreiben.

Es ist zunächst die freie Energie oder das thermodynamische Potential bei konstantem Volum

$$F = \psi = U - TS.$$

Da nun bei vollkommenen Gasen die Gleichungen

$$U = U_0 + C_v (T - T_0)$$

$$S = S_0 + C_v \, l \frac{T}{T_0} - R \, l \frac{p}{p_0}$$

gelten, so folgt

$$F = \psi = U_0 + C_v (T - T_0) - T \left\{ S_0 + C_v \, l \frac{T}{T_0} - R \, l \frac{p}{p_0} \right\}.$$

Diese Formel ist die wichtigste, da bei Dissociationsaufgaben fast ausnahmelos der Druck veränderlich und somit das Volum konstant gesetzt werden muss. Für konstanten Druck ist die Funktion ζ von Gibbs in Anwendung zu bringen, welche sich von der vorigen nur durch den Zusatz des Gliedes $+ pv$ unterscheidet. Da für Gase $pv = RT$ gesetzt werden kann, so erhält die Gleichung die Form

$$\zeta = U_0 + C_v (T - T_0) - T \left\{ S_0 + C_v \, l \frac{T}{T_0} + R \left(l \frac{p}{p_0} + 1 \right) \right\}.$$

Da bei vollkommenen Gasen die innere Energie vom Volum nicht

[1]) Sill. Am. Journ. 18. 1879.

abhängig ist, so liegt die Veränderlichkeit der freien Energie F nur im zweiten Teile des Ausdrucks, der Entropie. Daher rührt es, dass man zu denselben Gleichgewichtsbedingungen gelangt, ob man die Bedingung stellt, dass die freie Energie einen Minimalwert, oder wie Horstmann that, dass die Entropie einen Maximalwert annehmen müsse.

11. **Dissociationsvorgänge; erster Fall.** Es sei ein fester Stoff gegeben, welcher bei der Dissociation ein Gas ausgiebt. Nehmen wir ein Molekulargewicht des Stoffes in Grammen in Betracht, und ist der Bruchteil x desselben zersetzt, so besteht das System aus $1 - x$ Molekeln des ursprünglichen Stoffes und x Molekeln Gas, wenn aus jeder Molekel des ersteren eine Gasmolekel entsteht. Dabei kann sich der feste Stoff ganz in Gase aufgelöst haben, oder er kann in einen anderen festen Stoff übergegangen sein, von dem gleichfalls x Molekeln entstanden sein mögen.

Die Entropie des Systems hängt ab von der der festen Stoffe und der der Gase. Bei konstanter Temperatur ist an festen Stoffen die Änderung der Entropie mit dem Druck sehr gering, denn sie ist gleich dem Spannungskoeffizienten (S. 394), welcher bei festen Stoffen nur ein Milliontel beträgt; ebenso kommt hier keine Volumänderung in Betracht, so dass die Entropie fester Stoffe als konstant in Bezug auf den Druck behandelt werden kann.

Die freie Energie des Systems hat somit den nachstehenden Wert

$$F = (1 - x)(U_1 - T S_1) + x(U_2 - T S_2) + x U - x T \left\{ S_0 + C_v l \frac{T}{T_0} - R l \frac{p}{p_1} \right\}.$$

Darin sind U_1 und U_2 die Energiewerte, S_1 und S_2 die Entropiewerte der beiden festen Stoffe und U die Energie des Gases.

Die Änderung der freien Energie erfolgt nun im vorliegenden Falle durch Änderung des Zersetzungszustandes x. Wird der Ausdruck daher nach x differenziert, und wird $\frac{dF}{dx} = 0$ gesetzt, so folgt

$$\frac{dF}{dx} = -(U_1 - T S_1) + (U_2 - T S_2) + U - T \left\{ S_0 + C_v l \frac{T}{T_0} - R l \frac{p}{p_0} \right\} = 0.$$

In dieser Gleichung sind bei gegebener Temperatur sämtliche Glieder

bis auf log. $\frac{p}{p_0}$ vom Zersetzungsgrad unabhängig. Daraus folgt, dass auch p bei gegebener Temperatur einen konstanten Wert haben muss.

Es ergiebt sich also, dass bei der Dissociation eines festen Stoffes in gasförmige Bestandteile sich das chemische Gleichgewicht herstellt, wenn ein bestimmter Druck der Gase eingetreten ist, der nur eine Funktion der Temperatur, aber keine der zersetzten Menge ist.

Dies Ergebnis befindet sich in vollständiger Übereinstimmung mit dem, welches auf Grund der Theorie der Massenwirkung unter der Voraussetzung erhalten war, dass die wirksame Menge eines festen Stoffes unabhängig von seiner absoluten Menge sei (S. 671). Die gleiche Übereinstimmung der Ergebnisse wird sich, wie gleich vorausgenommen sein mag, auch in allen anderen der Berechnung zugänglichen Fällen zeigen.

Der oben angegebene Ausdruck gestattet noch eine Vereinfachung, welche auch für alle späteren analogen Gleichungen Anwendung findet. Zieht man nämlich die Energiegrössen zusammen, so erhält man $-\{U_1 - (U + U_2)\}$. Nun bezieht sich U_1 auf den ursprünglichen Stoff, U und U_2 auf die Zersetzungsprodukte; der Ausdruck stellt somit den negativen Unterschied der Energie der Stoffe vor und nach dem chemischen Vorgang dar. Dieser aber ist nichts als die Wärmetönung der Reaktion. Wir setzen hier und in der Folge $U_1 - (U + U_2) = \varrho$ oder allgemein $\Sigma U - \Sigma U' = \varrho$, wo ϱ die Wärmetönung bedeutet.

Durch diese Substitution wird die aus der Gibbs'schen Funktion φ abgeleitete Gleichung identisch mit der von Horstmann aus dem Entropieprinzip abgeleiteten. Da die Entropie die Kräftefunktion für konstante Energie ist, so muss, wie auch von Horstmann geschehen war, nicht nur die Entropie der vorhandenen Stoffe in Rechnung gebracht werden, sondern auch die Entropieänderung $\frac{\varrho}{T}$, welche infolge der Reaktionswärme eintritt.

Die Gleichung erhält demgemäss die Form

$$S_1 - S_2 - S_0 - C_v\, l. \frac{T}{T_0} + R\, l. \frac{p}{p_0} - \frac{\varrho}{T} = o.$$

Der Ausdruck lässt sich durch Zusammenziehung der Konstanten auf die Form $C = R\, l\, p - \frac{\varrho}{T}$ bringen. Differenziert man sie nach T, so folgt $\frac{R}{p}\frac{d\,p}{d\,T} = \varrho$; da nach den Gasgesetzen $\frac{R}{p} = \frac{v}{T}$, so erhält man $\varrho = T\, v \frac{d\,p}{d\,T}$, dieselbe Gleichung, welche zuerst (S. 703) auf die Dissociation angewandt wurde.

12. **Massenwirkung.** Bisher ist angenommen worden, dass die Dissociation in einem begrenzten leeren Raum stattgefunden hat. Ist in demselben ein fremdes Gas vorhanden, so hat das keinen Einfluss, da die Entropie des sich entwickelnden Gases dadurch nicht geändert wird. Ebenso ändert sich das Ergebnis nicht erheblich, wenn in dem Raume bereits eine gewisse Menge von derselben Beschaffenheit, wie es sich entwickelt, vorhanden ist. Sei m die Menge desselben, so erhält der Ausdruck für die Entropie des Gases statt des Faktors x den Faktor $m + x$, welcher auf das Resultat der Differentiation keinen Einfluss hat und nur zeigt, dass das Gleichgewicht bei einem geringeren Grade der Zersetzung eintritt.

13. **Heterogene Systeme, zweiter Fall.** Liefert der feste Stoff bei seiner Zersetzung zwei gasförmige Stoffe, so ändert sich die S. 718 gegebene Gleichung um in

$$F = (1 - x)(U_1 - T S_1) + x(U_2 - T S_2) + x U - x T \left\{ S_0 + S'_0 + (C_v + C'_v) l \frac{T'}{T_0} - R l \frac{p}{p_0} - R' l \frac{p'}{p_0} \right\},$$

wo die gestrichelten Buchstaben sich auf das zweite Gas beziehen. Für eine gleiche Anzahl von Molekeln zweier Gase, entsprechend gleichen Volumen derselben, hat die Konstante $R = \alpha p_0 v_0$ stets denselben Wert; wir setzen also $R = R'$. Das gleiche gilt für p und p'. Dadurch erhalten wir, wenn nach x differenziert und $\frac{dF}{dx} = o$ gesetzt wird

$$o = -(U_1 - T S_1) + (U_2 - T S_2) + U - T \left\{ S_0 + S'_0 + (C_v + C'_v) l \frac{T}{T_0} - R l \frac{p^2}{p_0} \right\}$$

oder nach Zusammenfassung der Konstanten und Einführung der Zersetzungswärme ϱ $R \log. nat. p^2 = \frac{\varrho}{T} + C.$

Hier ist wieder p die einzige Veränderliche, wenn konstante Temperatur vorausgesetzt wird; es wird sich also unter dieser Bedingung das Gleichgewicht herstellen, wenn ein bestimmter Druck der Zersetzungsprodukte erreicht ist. Insofern stimmt dies Ergebnis mit dem des ersten Falles.

Etwas anders wird es, wenn eines der gasförmigen Zersetzungsprodukte von vornherein zugegen ist. Alsdann kann man nicht mehr p und p' gleich setzen und das Resultat ist, wenn man die nun auftretenden Drucke mit p_a und p_b bezeichnet

$$o = -(U_1 - TS_1) + U_2 - TS_2 + U - T\left\{S_0 + S'_0 + (C_v + C'_v\, l\frac{T}{T_0} - R\, l\frac{p_a\, p_b}{p_0}\right\}.$$

Der Buchstabe p_0 bezeichnet hier wie vorher den Normaldruck, auf welchen die Entropie S_0 bezogen ist, hat also stets denselben Wert. Subtrahiert man diese Gleichung von der vorigen, so folgt

$$R\, l\, p^2 = R\, l\, p_a\, p_b$$

oder

$$p^2 = p_a\, p_b.$$

Auch dies Ergebnis ist auf anderem Wege früher gefunden worden (S. 683). Es muss bei gegebener Temperatur das Produkt der beiden Partialdrucke konstant sein.

Der Druck, welchen jedes der beiden gasförmigen Zersetzungsprodukte erreicht, wenn kein Überschuss von einem oder dem anderen vorher zugegen war, ist die Hälfte des Gesamtdruckes P, es ist also $p^2 = \frac{P^2}{4}$ und daher auch $\frac{P^2}{4} = p_a\, p_b$, wie früher gefunden war. Ist ferner π der anfängliche Druck eines überschüssig hinzugesetzten Bestandteils, so muss die Beziehung $p_a - p_b = \pi$ bestehen, denn da aus dem sich dissociierenden Stoffe die beiden Gase zu gleichen Volumen sich entwickeln, also auch gleichen Druck ausüben, so muss der Unterschied der Partialdrucke gleich dem Druck des überschüssigen Bestandteils sein.

Es soll noch bemerkt werden, dass dieselbe Formel gilt, ob der Annahme gemäss bei der Dissociation ein anderer fester Stoff entsteht oder nicht. Es kann auch der ursprüngliche feste Stoff sich völlig in Gase oder Dämpfe auflösen. Der Ansatz ändert sich dann nur insofern, als der Wert S_2 gleich Null wird; auf das Resultat hat diese Änderung keinen Einfluss. Ebensowenig erhält man ein anderes Ergebnis, wenn mehrere feste Stoffe entstehen. Endlich ergeben sich auch keine Änderungen, wenn statt der festen Stoffe oder neben denselben flüssige auftreten, vorausgesetzt, dass diese nicht lösend wirken.

14. **Reciproke Reaktionen.** Die vorstehenden Formeln gelten für den Zerfall eines festen oder flüssigen Stoffes in zwei gasförmige. Eine andere Gleichung erhält man für den einigermassen analogen Fall, dass ein Gas sich durch Einwirkung auf einen Stoff in ein anderes Gas verwandelt. Wir setzen wieder zunächst voraus, dass diese Umwandlung Volum für Volum geschieht, wie es z. B. bei den Versuchen von H. de St. Claire Deville über die Wechselwirkung von Wasserdampf, Eisen,

Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff (S. 666) der Fall war. Die Ausgangsgleichung des vorigen Paragraphen ändert sich insofern, als das eine Gas nicht gleichzeitig mit dem anderen entsteht; wir erhalten, wenn wir die auf die festen Stoffe bezüglichen Werte der freien Energie mit F_1 und F_2 bezeichnen

$$F = (1-x)F_1 + xF_2 + xU - xT\left(S_0 + C_v l\frac{T}{T_0} - R\,l\frac{p}{p_0}\right) + (1-x)U'$$
$$- (1-x)T\left(S'_0 + C'_v l\frac{T}{T_0} - R'l\frac{p'}{p_0}\right).$$

Differenziert man nach x, setzt $\frac{dF}{dx} = o$ und zieht alle Konstanten zusammen, so folgt

$$R\,l\frac{p}{p'} = \frac{\varrho}{T} + C.$$

Hier sind p und p′ veränderlich und die Gleichung besagt, dass im vorliegenden Falle die Drucke der beiden Gase in einem konstanten Verhältnis stehen müssen. Auch dies Ergebnis ist übereinstimmmend mit dem, welches (S. 666) aus der Theorie der Massenwirkung abgeleitet war.

15. **Heterogene Systeme, dritter Fall.** Giebt ein fester oder flüssiger Stoff drei Gase zu gleichem Volum, oder auch zwei Gase im Volumverhältnis 2 : 1 aus, so treten in der Entropiegleichung drei Ausdrücke von der Form $x R \log. \text{nat.} \frac{p}{p_0}$ auf. Diese führen, wenn keines der Gase vorher im Überschuss vorhanden war, durch Schlüsse, die den früheren ganz gleich sind, zu der Gleichung

$$p^3 = \frac{\varrho}{T} + C,$$

wo p ein Drittel des von den drei Gasen ausgeübten Gesamtdruckes P ist. Ist eines, oder sind zwei der Gase vorher zugegen gewesen, so können die drei Partialdrucke nicht mehr gleich gesetzt werden, und man hat die Gleichung

$$p_a\,p_b\,p_c = \frac{\varrho}{T} + C$$

und

$$p_a\,p_b\,p_c = p^3.$$

In dem zweiten der oben erwähnten Fälle, wenn nämlich nur zwei Gase, eines von ihnen aber in doppelt so grossem Volum, wie das andere entsteht, erhält man zunächst

$$F = (1 - x) F_1 + x F_2 + x U - x T \left\{ S_0 + S'_0 + (C_v + C'_v) \, l \frac{T}{T_0} - 2 R \, l \frac{p}{p_0} - R \log. \frac{p'}{p_0} \right\},$$

wo für das erste Gas 2 R statt R gesetzt ist, weil es eben zu doppeltem Volum entsteht. Differenziert man und setzt $\frac{dF}{dx} = o$, so folgt nach Zusammensetzung der Konstanten

$$R \, l \, p^2 p' = \frac{\varrho}{T} + C.$$

Nennt man den Gesamtdruck der beiden Gase P, so muss, wenn vorher kein Überschuss des einen vorhanden war, $P = p + p'$ und $p = 2 p'$ gesetzt worden, wodurch $p' = \frac{1}{3} P$ und $p = \frac{2}{3} P$ wird; $p^2 p'$ erlangt dadurch den Wert $p^2 p' = \frac{4}{27} P^3$.

Ist ferner ein Überschuss des einen oder anderen Gases zugegen, so ist nicht mehr der eine Partialdruck doppelt so gross wie der andere, sondern beide können in jedem anderen Verhältnisse stehen. Sind die Partialdrucke in diesem Falle p_a und p_b, so erhalten wir

$$R \, l \, p_a{}^2 p_b = \frac{\varrho}{T} + C$$

und daher
$$p_a{}^2 p_b = p^2 p' = \frac{4}{27} P^3.$$

Die experimentellen Bestätigungen dieser Formel, welche sich in gleicher Gestalt aus dem Gesetz der Massenwirkung ergeben hatte, finden sich bei jener Gelegenheit (S. 689) auseinandergesetzt.

16. **Homogene Systeme.** Von Gleichgewichtszuständen zwischen Gasen allein sind nur wenige bekannt und untersucht. Zunächst betrachten wir den Fall, dass ein Volum eines Gases in zwei Volume gasförmiger Zersetzungsprodukte zerfällt. Die Gleichung der freien Energie wird

$$F = (1 - x) \left\{ U - T \left(S_0 + C_v \, l \frac{T}{T_0} R \, l \frac{p}{p_0} \right) \right\} + x \left\{ U' - T \left(S'_0 + C'_v \, l \frac{T}{T_0} - R \, l \frac{p'}{p_0} \right) \right\} + x \left\{ U'' - T \left(S''_0 + C''_v \, l \frac{T}{T_0} - R \, l \frac{p''}{p_0} \right) \right\}$$

und giebt durch Differentiation, indem $\frac{dF}{dx} = o$ gesetzt wird, nach Zusammenziehung der Konstanten

$$R \, l \frac{p}{p' \, p''} = \frac{\varrho}{T} + \text{Konst.}$$

oder
$$\frac{p}{p' \, p''} = \text{konst.}$$

Das Ergebnis, welches sich auf Vorgänge, wie die Dissociation des Phosphorpentachlorids, Stickstoffhyperoxyds u. s. w. bezieht, stimmt wiederum mit dem aus dem Massenwirkungsgesetz erhaltenen $\frac{u}{u_1 u_2} = \text{konst.}$ überein, da die wirkenden Mengen u den Partialdrucken p proportional sind. In Bezug auf die Folgerungen aus der Formel kann somit völlig auf die frühere Stelle (S. 694) verwiesen werden.

Ein zweiter experimentell durchgeführter Fall ist die Wechselwirkung zweier Gase, welche sich zu zwei anderen umsetzen, wie die Reaktion $CO + H^2O = CO^2 + H^2$. Dieselbe ist zwar nicht dieser Formel gemäss untersucht worden, sondern indem man Kohlenoxyd und Wasserstoff mit einer ungenügenden Menge Sauerstoff verpuffte. Da aber die freie Energie nur von dem Zustande des Systems, nicht aber von dem Wege abhängt, auf welchem es in denselben gelangt ist, so wird man dasselbe Gleichgewicht erhalten, ob man Kohlenoxyd mit Wasser, oder Wasserstoff mit Kohlensäure, oder endlich Kohlenoxyd und Wasserstoff mit ungenügendem Sauerstoff auf einander wirken lässt.

Die Gleichung für zwei Gase, welche sich in zwei andere umsetzen, hat die Form

$$F = (1-x)\left\{U - T\left(S_0 + C_v l \frac{T}{T^0} - R l \frac{p}{p_0}\right)\right\} + (1-x)\left\{U' - T\left(S'_0 + C'_v l \frac{T}{T_0} - R l \frac{p'}{p_0}\right)\right\} + x\left\{U'' - T\left(S''_0 + C''_v l \frac{T}{T_0} - R l \frac{p''}{p_0}\right)\right\} + x\left\{U''' - T\left(S'''_0 + C'''_v l \frac{T}{T_0} - R l \frac{p'''}{p_0}\right)\right\}$$

und giebt nach den gewöhnlichen Umwandlungen

$$R l \frac{p\,p'}{p''\,p'''} = \frac{\varrho}{T} + C$$

oder

$$\frac{p\,p'}{p''\,p'''} = \text{konst.}$$

Auch dies Ergebnis stimmt mit dem Massenwirkungsgesetz für diesen Fall und findet in den Messungen von Horstmann seine experimentelle Bestätigung.

17. Lösungen. Die übereinstimmende Form der Gesetze, welchen die Zustände des chemischen Gleichgewichts zwischen Gasen und in Lösungen unterworfen sind, hat vom Standpunkte der Theorie der Massenwirkung aus nichts auffallendes, da die wirksamen Mengen einerseits durch Partialdrucke, andererseits durch Konzentrationen, in beiden Fäl-

len aber durch das Verhältnis des thätigen Stoffes zum eingenommenen Raum bestimmt wurden. Im Lichte der vorstehenden thermodynamischen Betrachtungen aber führt diese Analogie zu einem bemerkenswerten Schluss: dass nämlich für Lösungen die Entropiefunktion des gelösten Stoffes von ähnlicher Form sein muss, wie die gasförmiger Stoffe. Schon Horstmann hat in seiner oben erwähnten Abhandlung[1]) auf diese Folgerung hingewiesen, und neuerdings hat van't Hoff[2]) den Gedanken durchzuführen und durch die vorhandenen Experimente zu stützen versucht, dass für verdünnte Lösungen Druck, Volum und Temperatur, erstere in einem bestimmten Sinne genommen, dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze unterworfen sind, woraus alsdann die übereinstimmende Gestalt der Entropiewerte sich von selbst ergiebt.

Zum Zwecke des Beweises greift van't Hoff auf eine von Pfeffer[3]) im Anschluss an ältere Versuche von Traube ausgeführte Arbeit zurück, in welcher gezeigt wird, dass eine poröse Thonzelle, welche mit einem Niederschlag von Ferrocyankupfer bedeckt ist, zwar für Wasser durchgängig ist, nicht aber für Kupfersulfat, Ferrocyankalium und zahlreiche andere Stoffe. Wenn man eine derartig vorbereitete Zelle mit einer Lösung, z. B. einer einprozentigen von Rohrzucker füllt und sie in reines Wasser stellt, so diffundiert zwar Wasser in die Zelle, aber kein Zucker aus derselben, und man kann dem Diffusionsstrom durch einen hydrostatischen Druck das Gleichgewicht halten, der im vorliegenden Falle 53·5 cm Quecksilber beträgt.

Eine derartige Anordnung entspricht in ihrem Verhalten ganz dem Verhalten eines Gases, welches in einem Cylinder durch einen Stempel abgeschlossen ist. Bei einem bestimmten Drucke herrscht Gleichgewicht; steigert man den Druck, so tritt Wasser aus und der gelöste Stoff wird auf ein kleines Volum zusammengepresst. Lässt man den Druck sinken, so diffundiert Wasser hinein und das Volum vergrössert sich. Statt der blossen Raumänderungen bei Gasen erfolgt hier ein Aus- oder Eintritt des Lösungsmittels durch die halbdurchlässige Wand.

Aus Pfeffers Versuchen geht hervor, dass beim Zucker der Druck annähernd proportional der Konzentration zunimmt, entsprechend dem Boyleschen Gesetz bei Gasen, wo gleichfalls Druck und Dichte proportional sind. Die nachstehende Tabelle zeigt das.

[1]) L. A. 170, 205. 1873.

[2]) Arch. néerland. 20. 1885.

[3]) Osmotische Unters. Leipzig. 1877.

Konzentration	Druck	Verhältnis
1 %	53·5 cm	53·5
2 „	101·6 „	50·8
2·74 „	151·8 „	55·4
4 „	208·2 „	52·1
6 „	307·5 „	51·3

Wegen einer zweiten Bestätigung aus Versuchen von de Vries an lebenden Zellen muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Was das Gesetz von Gay-Lussac bei verdünnten Lösungen anlangt, so lässt es sich unter der Annahme, dass die kleinsten Teilchen des gelösten Stoffes nicht mehr auf einander wirken, und dass somit bei der Verdünnung keine innere Arbeit mehr geleistet wird, theoretisch entwickeln. Die experimentelle Bestätigung beruht einerseits auf Versuchen von Pfeffer, nach welchen der osmotische Druck annähernd proportional der absoluten Temperatur ansteigt. Doch ist die Übereinstimmung keine sehr gute, statt des Koeffizienten $\frac{1}{273}$ wird $\frac{1}{247}$ gefunden. Ferner dienen die früher (I, 373) erwähnten Versuche von Soret zur Erläuterung; ebenso, wie in einem Gase, welches an einer Stelle wärmer ist, hier eine geringere Dichte herrscht, wird auch die Konzentration einer einseitig erwärmten Salzlösung an der warmen Stelle geringer. Die beiden Konzentrationen stehen gleichfalls annähernd im Verhältnis der absoluten Temperaturen; es wird 228 statt 273 erhalten.

18. **Der Koeffizient i.** In einem Punkte unterscheiden sich indessen die verdünnten Lösungen nach dem Autor von den Gasen. Während in der Fundamentalgleichung $p v = R T$ die Grösse R, wenn man Molekulargewichte der verschiedenen Gase vergleicht, stets denselben Wert hat, so üben die Lösungen verschiedener Stoffe, welche diese im Verhältnis der Molekulargewichte enthalten, nicht gleiche osmotische Drucke aus. Die entsprechenden Werte von R' sind von dem den Gasen zukommenden verschieden, obwohl sie ihm nahe kommen. Es wird deshalb $R' = i R$ gesetzt, so dass für verdünnte Lösungen die Fundamentalgleichung gilt

$$p v = i R T.$$

Der Wert von i schwankt zwischen 0·9 und 3·6.

Durch die Einführung dieses Koeffizienten erhalten die Gleichgewichtsgleichungen für verdünnte Lösungen eine von den früheren abweichende Form, indem der Faktor i von dem Logarithmus, also als Potenzexponent der Veränderlichen p oder u erscheint. Das Gleichgewicht reciproker Vorgänge in einem homogenen System wird darnach z. B.

nicht durch die Formel $\frac{u_1\, u_2}{u_3\, u_4} = \text{konst.}$ ausgedrückt, sondern durch $\frac{u_1^{i_1} \cdot u_2^{i_2}}{u_3^{i_3} \cdot u_4^{i_4}} = \text{konst.}$ Nun ist oben ausführlich gezeigt worden, dass die meisten Beobachtungen mit genügender Annäherung durch die einfachen Formeln ohne die Exponenten i dargestellt werden können, so dass die Einführung derselben in vielen Fällen nicht nur unnötig erscheint, sondern sogar Abweichungen von der Erfahrung bedingen würde, wie der Autor später selbst gefunden hat.[1])

Die Kenntnis der Koeffizienten i erlangt van't Hoff nach vier Methoden. Für Gase, welche dem Henryschen Gesetz bei der Absorption durch Wasser folgen, weist er $i = 1$ nach. Durch einen Kreisprozess, indem er einer Salzlösung einmal Wasser in Form von Dampf entzieht, und es ihr alsdann nach der Verdichtung wieder durch eine halbdurchlässige Wand hinzufügt, erlangt er, indem er die für die beiden Teilvorgänge erforderlichen Arbeiten gleich setzt, die Beziehung $i = 5{\cdot}6\, m\, \Delta$, wo m das Molekulargewicht und Δ die verhältnismässige Verminderung des Dampfdruckes des Lösungswassers durch ein Prozent des gelösten Stoffes ist. Die dritte Methode ist die osmotische; für Zucker wird zunächst die Gleichheit von R und R′ gezeigt, woraus $i = 1$ folgt und sich durch Vergleiche der früher (S. 725) erwähnten Art die i-Werte für andere Stoffe finden lassen. Ein viertes Verfahren beruht endlich auf der schon früher (I, 418) dargelegten Proportionalität zwischen der Erniedrigung des Dampfdruckes und der des Erstarrungspunktes. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung beträgt für Zucker 18·5 (I, 415); nennt man dieselbe bei anderen Stoffen μ, so ist $i = \frac{\mu}{18{\cdot}5}$.

Van't Hoff weist ziemlich gute Übereinstimmungen zwischen den nach verschiedenen Methoden bestimmten i-Werten auf, doch sind Unterschiede bis über 10 Prozent nicht selten, was um so mehr ins Gewicht fällt, als die Zahlen meist zwischen 1 und 2 schwanken.

Zu einer eingehenden Kritik der Anwendungen, welche der Autor von seiner Theorie macht, fehlt hier der Raum. Doch kann nicht verhehlt werden, dass manche seiner Bemerkungen und Berechnungen gegen die Guldberg-Waagesche Theorie falsch sind.[2]) Doch ist die durch den Koeffizienten i dargestellte Eigenschaft der gelösten Stoffe immerhin wichtig und für die Theorie der Lösungen von offenbarer Bedeu-

---

[1]) B. B. 19, 1363, Anmerkung. 1886.

[2]) z. B. auf S. 48 u. 49 des Separatabzuges.

tung, wenn auch freilich eine eingehendere Forschung zunächst eine grosse Veränderlichkeit dieses von van't Hoff als konstant behandelten Koeffizienten sowohl mit der Verdünnung wie mit der Temperatur nachweisen wird.

Fünftes Kapitel.

Einfluss der Temperatur auf Gleichgewichtszustände und Reaktionsgeschwindigkeiten.

1. **Ältere Beobachtungen.** Zu den dunkelsten Gebieten der chemischen Mechanik gehört die Frage nach dem Zusammenhang der Koeffizienten, welche die Geschwindigkeit der Vorgänge und die Verhältnisse der Gleichgewichtszustände messen, mit der Temperatur. Entsprechend der Zeitfolge, welche die Erforschung jener beiden Gebiete selbst eingehalten hat, sind zwar einzelne Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf die Zustände des chemischen Gleichgewichts schon seit langer Zeit und solche über die Beziehung von Reaktionsgeschwindigkeiten und Temperatur seit mehreren Jahrzehnten bekannt geworden, doch harrt die Frage nach dem gesetzmässigen Zusammenhang noch gegenwärtig einer ausreichenden Beantwortung.

Im historischen Teil ist dargestellt worden, wie schon vor Torbern Bergmann der Einfluss der Temperatur auf das Ergebnis der Affinitätswirkungen und somit auf die Anordnung der Verwandtschaftsreihen berücksichtigt wurde und in der Aufstellung doppelter Reihen, für gewöhnliche Temperatur und für Schmelzhitze, seinen Ausdruck fand. Mit der Verwerfung von Bergmanns Lehre durch Berthollet musste auch diese Angelegenheit neu in Betracht gezogen werden. Berthollet hat in der That derselben seine Aufmerksamkeit zugewendet und entwickelt ausführlich, wie die Wärme der Affinität und Kohäsion entgegenwirke, indem sie das Expansionsbestreben der Stoffe steigert; dadurch werden die Ergebnisse der Affinitätswirkungen mannigfaltig beeinflusst und verändert. Indessen hemmt die von Berthollet bevorzugte Betrachtungsweise der Wärme als eines Stoffes doch merklich die Entwickelung sachgemässer Anschauungen und der Autor verliert sich in ziemlich unfruchtbaren Parallelen zwischen dem Latentwerden der Wärme bei Schmelz- und Verdampfungsvorgängen und dem Latentwerden von Affinitätseigenschaften bei chemischen Verbindungen.

In der Folge wurden zahlreiche Beispiele von auffälligem Einfluss der Wärme auf chemische Verbindungen und Zersetzungen beobachtet, die sich im Gmelinschen Handbuch[1]) zusammengestellt finden; zu einer Theorie dieser Erscheinungen gelangte man indessen auch nicht annähernd. Insbesondere bereitete der eigentümliche Gegensatz, nach welchem einerseits bei höherer Temperatur die meisten Verbindungsvorgänge leichter, schneller und energischer erfolgen, und andererseits doch gerade bei höheren Temperaturen die Verbindungen leichter in ihre Bestandteile zerfallen, dem Verständnis grosse Schwierigkeiten, welche erst in viel späterer Zeit durch die kinetische Hypothese gehoben worden sind.

2. **Neuere Versuche.** In ihrer Arbeit über die Esterbildung (vgl. S. 582) haben Berthelot und Péan de St. Gilles, wie bereits früher erwähnt wurde, zum ersten Male Gelegenheit gehabt, den Einfluss auf die Gleichgewichtszustände zwischen Alkohol, Säure, Ester und Wasser messend zu verfolgen. Es ergab sich, dass dieser Einfluss fast Null war; der Gleichgewichtszustand war derselbe bei Zimmertemperatur wie bei 210°.

Ein ähnliches Ergebnis innerhalb der Temperaturen 0° bis 60° erhielt ich[2]) bei Gelegenheit später zu besprechender Messungen über die relative Affinität der Säuren zu den Basen nach der volumchemischen Methode, indem das Verhältnis zwischen Salzsäure und Salpetersäure unverändert dasselbe blieb. Dagegen zeigte die Schwefelsäure ein Ansteigen ihrer relativen Affinität gegenüber der anderen Säuren. Doch sind durch die Bildung saurer Salze hier Komplikationen eingetreten, welche das Verständnis der obwaltenden Vorgänge sehr erschweren.

Neben diesen Fällen, in welchen der Einfluss der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand sich als geringfügig oder fast Null erwies, wurden indessen bald andere bekannt, in welchen er sehr bedeutend war. Die ganze Reihe der Dissociationserscheinungen, bei welchen regelmässig mit wechselnder Temperatur der Zersetzungszustand sich in weitestem Masse ändert, gehört hierher. Es sind nicht nur Vorgänge in heterogenen Systemen, die, der Verdampfung ähnlich, sich hier einreihen, sondern auch solche in homogenen Systemen, wie die Dissociation des Stickstoffhyperoxyds, des Phosphorpentachlorids und dergleichen. Zu einem Gesetz dieser Erscheinungen ist man auf empirischem Wege

---

[1]) 5. Aufl. Bd. I, S. 33, 109, 121 und 283. 1852.

[2]) J. pr. Ch. 16, 408. 1877.

ebensowenig gelangt, wie zu einem Gesetz der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur.

3. **Reaktionsgeschwindigkeiten.** Der Autor, welchem wir die erste Formulierung des zeitlichen Verlaufes der chemischen Reaktionen verdanken, hat sich auch bemüht,[1]) den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit rationell darzustellen. Indessen hat Wilhelmy sowohl die experimentellen wie die theoretischen Schwierigkeiten dieser Aufgabe bei weitem nicht in dem Masse zu besiegen vermocht, wie ihm das beim ersten Problem gelungen war. Er stellte zunächst fest, dass die Geschwindigkeitskonstanten der vier von ihm untersuchten Säuren bei allen Temperaturen einander proportional blieben, so dass der Einfluss der Temperatur als ein von der Natur der Säure unabhängiger Faktor auftritt, der mit dem Ansteigen jener sehr schnell zunimmt.

Um die Form dieser Funktion zu finden, nahm er an, dass die Temperatursteigerung die chemische Wirkungsfähigkeit in derselben Weise steigert, wie die Steigerung der Konzentration, und dass andererseits durch die Wärmeausdehnung der Gesamtflüssigkeit die Wirkung entsprechend dem grösseren Volum vermindert werde. Den ersten Einfluss hatte er bereits durch eine Exponentialformel dargestellt, so dass er zu einem Ausdruck von folgender Gestalt gelangt

$$m = K\beta^{(t-91.5)}\{1 - \alpha(t - 91{\cdot}5)\},$$

wo t die Temperatur und K, α und β Konstanten sind; m stellt die vom Einfluss der Temperatur befreite Inversionskonstante dar. Die Grösse α müsste mit dem Ausdehnungskoeffizienten der Lösung zusammenfallen, wenn die theoretische Überlegung begründet wäre. Bei der Ausrechnung wurde indessen für α ein viel (etwa fünfzigmal) zu hoher Wert erhalten; die sonstige Übereinstimmung zwischen Formel und Versuch, welche durch drei Konstanten sich selbstverständlich in ziemlich hohem Grade erlangen lässt, fällt gegen diesen Widerspruch nicht ins Gewicht, und die Formel muss daher als unbegründet angesehen werden.

Nach Wilhelmy hat zuerst wieder Berthelot die Frage aufgenommen. Er begnügt sich indessen mit der kurzen Angabe, dass ihm eine Exponentialformel am besten die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur auszudrücken scheine. Experimentell verdanken wir ihm den Nachweis der ungeheuren Unterschiede[2]), welche

---

[1]) Pogg. 81, 504. 1850.

[2]) A. ch. ph. 66, 116. 1862.

an den Reaktionsgeschwindigkeiten innerhalb etwas weiterer Temperaturgrenzen auftreten: Vorgänge, welche bei gewöhnlicher Temperatur Jahrzehnte zu ihrer annähernden Vollendung brauchen, gelangen bei 200° in wenigen Stunden ebenso weit.

Weitere Messungen über diesen Gegenstand haben sehr lange auf sich warten lassen. Erst 1882 veröffentlichte R. Warder[1]) Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Verseifung von Essigäther durch Natron bei verschiedenen Temperaturen. Er stellt drei Formeln auf, welche alle die Messungen zwischen 3°6 und 37°7 ziemlich gleich gut darstellen und welche die Form haben

$$a = \frac{521 \cdot 4}{62 \cdot 5 - t} - 7 \cdot 5$$

$$a = 1 \cdot 55 - 0 \cdot 022\, t + 0 \cdot 0088\, t^2$$

$$a = 1 \cdot 436 + 0 \cdot 0082\, t^2.$$

Die letzte Formel enthält nur zwei Konstanten, indem das lineare Glied der zweiten wegfällt und nur das quadratische nachbleibt. Der Autor hebt hervor, dass die Diffusionsgeschwindigkeit proportional der ersten Potenz der Temperatur ist, dass somit ausser der geschwinderen Berührung der wirksamen Molekeln noch eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit bei wachsender Temperatur zur Erklärung der Erscheinungen angenommen werden müsse. Indessen hat der Ausdruck von Warder nur die Bedeutung einer Interpolationsformel, da die willkürliche Zählung der Temperaturen von 0° ab irrationell ist; unterhalb 0° müsste die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Formel wieder zunehmen, was sicher nicht eintritt. Die gleiche Bemerkung gilt für die schon früher von Hood,[2]) übrigens mit allem Vorbehalt, gemachte Angabe, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Quadrat der Temperatur zuzunehmen scheine.

Auch durch eine Arbeit von N. Menschutkin[3]) wurde die Angelegenheit nicht wesentlich gefördert, ja zum Teil verwirrt. Der Autor hat die Bildung des Äthylacetats zwischen 90° und 212°, die des Acetanilids zwischen 82° und 212° und die des Acetamids zwischen 100° und 212° untersucht, doch hat er nicht die Geschwindigkeitskonstante des Vorgangs bestimmt, sondern nur die nach einer Stunde gebildete Menge. So lange diese nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtmenge ausmacht, sind allerdings beide Grössen einigermassen proportional.

---

[1]) Am. Chem. Journ. 3, Nr. 5. 1882.

[2]) Phil. Mag. (5) 6, 383. 1878.

[3]) J. pr. Ch. (2) 29, 437. 1884.

Aber in etwas weiteren Stadien der Reaktion weichen sie mehr und mehr von einander ab, und man kommt zu ganz fehlerhaften Schlüssen, wenn man sie auch dort als proportional ansieht. Bei einem Vorgange erster Ordnung erfordert z. B. die Umsetzung zwischen 99 Prozent und 99·9 Prozent, also um 0·9 Prozent hundertmal so viel Zeit, als die Umsetzung der ersten 50 Prozent. Aus diesem Fehler erklärt sich, warum der Autor im Gegensatz zu allen früheren Forschern die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit für gleiche Temperatursteigerungen erst zu- und dann abnehmen lässt, so dass von einem besimmten Punkte ab die Temperatur überhaupt keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben soll. Die schliesslich vom Autor hervorgehobene Analogie mit den Dissociationsvorgängen in homogenen gasförmigen Systemen ist gleichfalls unhaltbar; es handelt sich im ersten Falle um willkürlich unterbrochene Reaktionsvorgänge, im zweiten um statische Zustände, welche von der Zeit unabhängig sind.

Von weiteren Forschungen auf diesem Gebiet ist zu erwähnen, dass ich 1883[1]) bei der Zersetzung des Acetamids durch verdünnte Säuren die Geschwindigkeitskonstanten bei 65° und bei 100° sehr nahe proportional fand, wie Wilhelmy es für die Inversion des Rohrzuckers bereits ermittelt hatte. Der letztere Fall ist inzwischen von G. Spohr[2]) in umfänglicher Weise untersucht worden; das Ergebnis war das gleiche, dass die Inversionsgeschwindigkeit der verschiedensten Säuren sehr nahe dieselbe Funktion der Temperatur ist.

Hält man diese Thatsachen mit dem früher besprochenen geringen Einfluss der Temperatur zusammen,[3]) so folgt auf Grundlage des Zusammenhanges zwischen Gleichgewichtsverhältnissen und Reaktionsgeschwindigkeiten, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten analoger und reziproker Vorgänge dieselbe Funktion der Temperatur sind. Sie lassen sich mit anderen Worten als Produkte R. f(T) darstellen, wo die Funktion F(T) bei analogen und reziproken Vorgängen nahezu den gleichen Wert hat.

4. **Theoretische Versuche.** Auf Grund thermodynamischer und molekulartheoretischer Betrachtungen ist von mehreren Autoren der Versuch gemacht worden, den Einfluss der Temperatur auf die Zustände des chemischen Gleichgewichts theoretisch zu formulieren. Es ist hier

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 27, 25. 1883.

[2]) J. pr. Ch. (2) 32, 47. 1885.

[3]) Auch das Gleichgewicht bei der Amid- und Anilidbildung ändert sich nach Menschutkin (J. pr. Ch. (2) 29, 422. 1884) nur wenig mit der Temperatur.

zunächst W. Gibbs[1]) zu nennen, dem sich van der Waals,[2]) Boltzmann[3]) und van't Hoff[4]) anschlossen. Die Ergebnisse der Rechnungen sind im Grossen und Ganzen übereinstimmend, wenn auch einzelne Abweichungen auftreten, doch muss hervorgehoben werden, dass E. und L. Natanson bei ihren sehr sorgfältigen Untersuchungen über die Dissociation des Stickstoffhyperoxyds[5]) keine genügende Übereinstimmung ihrer Messungen mit den theoretischen Formeln erhielten.

Der erwähnte Ausdruck ergiebt sich folgendermassen. Betrachten wir ein im Dissociationszustande befindliches System gasförmiger Stoffe, in welchem je eine Molekel des ursprünglichen Stoffes in m andere Molekeln zerfällt, so ist, wenn x die Zahl der zerfallenen Molekeln darstellt, die Entropie des Gemenges

$$S = (1 - x)\left\{S_0 + C_v \, l \frac{T}{T_0} - R \, l \frac{p}{p_0}\right\} + m x \left\{S'_0 + C'_v \, l \frac{T}{T_0} - R' \, l \frac{p'}{p_0}\right\} + x \frac{\varrho}{T},$$

wo ϱ wie früher die zur Zerlegung erforderliche Wärmemenge bedeutet und die gestrichelten Buchstaben sich auf das zweite Gas beziehen. Da durch alle Gleichgewichtszustände die Entropie einen Maximalwert beibehält, so muss $\frac{dS}{dx} = o$ sein. Differenziert man, so folgt

$$o = - S_0 - C_v \, l \frac{T}{T_0} + R \, l \frac{p}{p_0} + m \left\{S'_0 + C_v \, l \frac{T}{T_0} - R' \, l \frac{p'}{p_0}\right\} + \frac{\varrho}{T}.$$

Da wir molekulare Mengen der verschiedenen Stoffe in Betracht ziehen, so hat die Gaskonstante R stets denselben Wert. Wir schreiben daher

$$S_0 - S'_0 = (C_v - m C'_v) \, l \frac{T}{T_0} - R \, l \, p_0^{\,m-1} - R \, l \frac{p}{p'^m} = \frac{\varrho}{T}.$$

Ziehen wir alle Konstanten zusammen, indem wir $S_0 - S'_0 - R \, l . p_0^{\,m-1} = -B$ setzen, so haben wir

$$R \, l \frac{p}{p'^m} = - \frac{\varrho}{T} + (m C'_v - C_v) \, l \frac{T}{T_0} + B.$$

Diese Gleichung drückt die gesuchte Beziehung aus. Sie vereinfacht sich meist noch insofern, als der Ausdruck $m C'_v - C_v$, der Unterschied der Wärmekapazitäten des dissociierten und des nicht dissociierten Gases

---

[1]) Sill. Am. Journ. 18, 277. 1879.
[2]) Beibl. 4, 749. 1880.
[3]) Wied. 22, 39. 1884.
[4]) Etudes de dynamique chim. 115. Amsterdam 1884.
[5]) Wied. 27, 617. 1886.

stets sehr klein ist, und in erster Annäherung gleich Null gesetzt werden kann, wodurch das entsprechende Glied fortfällt. Es ist dann einfach

$$R\,l\,\frac{p}{p'^m} = -\frac{\varrho}{T} + B$$

oder

$$\frac{p}{p'^m} = e^{-\frac{\varrho}{TR} + B'}$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen und $B' = \frac{B}{R}$ ist.

Dies ist die Formel, zu welcher die obengenannten Autoren auf Grundlage sehr verschiedenartiger Betrachtungen kommen. Sie stimmt, wie W. Gibbs (a. a. O.) gezeigt hat, annähernd mit den älteren Messungen über die Dissociation des Stickstoffhyperoxyds und Phosphorpentachlorids überein, nicht aber genügend mit den genaueren Beobachtungen von E. und L. Natanson. Doch kann dies leicht daher rühren, dass die einfachen Gasgesetze, deren Gültigkeit bei der Entwickelung der Gleichungen vorausgesetzt wurde, im vorliegenden Falle nicht genügend erfüllt sind; ebenso ist möglicherweise das Glied $C_v - m\,C'_v$ nicht genau gleich Null. Endlich ist die Dissociationswärme ϱ in erster Annäherung als unabhängig von der Temperatur behandelt worden, was ebenfalls nur angenähert gültig ist.

5. **Folgerungen.** Die oben entwickelte Formel gilt zunächst nur für gasförmige Systeme. Sie ist für solche unter der Annahme, dass eine Dissociation vorliegt, entwickelt worden, doch sieht man alsbald ein, dass auch für Fälle, wo es sich um gegenseitige Umsetzungen handelt, ein gleicher Ausdruck erhalten wird, in welchem nur das Glied $l\,\frac{p}{p'^m}$ eine entsprechende Änderung erfährt, wie das leicht aus den Entwickelungen S. 723 bis S. 724 erhellt. Die Grösse ϱ erhält dann die Bedeutung der Reaktionswärme.

Ferner hat sich zwischen den Eigenschaften der Gase und denen verdünnter Lösungen wiederholt eine Analogie weitgehender Art gezeigt, die insbesondere von van't Hoff (S. 725) im Einzelnen durchgeführt worden ist. Es ist somit nicht aussichtslos, die obige Formel auch auf Vorgänge in wässeriger Lösung anzuwenden, und in der That lassen sich aus ihr Schlüsse ziehen, die mit der Erfahrung in Übereinstimmung stehen.

Zunächst ist die Beziehung der Temperatur der Reaktionswärme ϱ zu dem Gleichgewichtsverhältnis zu untersuchen. Wir wollen das letztere $\varkappa$ nennen, so dass allgemein $\varkappa = \frac{p_1{}^n \cdot p_2{}^{n'} \cdot p_3{}^{n''} \cdots}{p'_1{}^m \cdot p'_2{}^{m'} \cdot p'_3{}^{m''} \cdots}$ gesetzt wird, wo

$p_1 p_2 \ldots$ die Partialdrucke und $n\, n'\, n'' \ldots$ die Molekulzahlen der reagierenden, $p'_1\, p'_2\, p'_3 \ldots$ und $m\, m'\, m''$ die entsprechenden Werte der bei der Reaktion entstehenden Stoffe sind. Statt der Partialdrucke kann man, wie früher dargelegt, auch die wirksamen Mengen setzen. Die Gleichung erhält dann die Gestalt

$$\varkappa = e^{-\frac{\varrho}{TR} + B'}.$$

Es habe zunächst ϱ einen positiven Wert. Dann wird für $T = 0$ auch $\varkappa = 0$, d. h. die ursprünglichen Stoffe verschwinden ganz und es entstehen ausschliesslich ihre Umwandlungsprodukte. Dies ist der von Berthelot mit so grossem Eifer verteidigte Satz von der „grössten Arbeit“, dass die Reaktion ausschliesslich im Sinne der positiven Wärmetönung erfolge; er gilt allerdings, aber nur für die Temperatur des absoluten Nullpunkts.

Lässt man T andauernd wachsen, so nähert sich $\varkappa$ dem Grenzwert $e^{B'}$. Nun ist B' eine Funktion, welche sich innerhalb engerer Grenzen nur wenig mit der Temperatur ändert; über weitere Gebiete aber wächst das Glied $(m\,C'_v - C_v)\, l \frac{T}{T_0}$ (S. 733) im gleichen Sinne mit der Temperatur und der Ausdruck wird daher für $T = \infty$ gleichfalls unendlich. Das heisst, dass bei sehr hoher Temperatur die Dissociation vollständig ist.

Bei endlichen Werten von T nimmt $\varkappa$ ab, wenn T wächst und umgekehrt, falls ϱ positiv ist. Daraus folgt, dass ein durch positive Wärmeentwicklung erreichter Gleichgewichtszustand bei wachsender Temperatur zurückgeht, bei fallender vorschreitet. Ein chemisches Gleichgewicht verschiebt sich durch Änderung der Temperatur in dem Sinne, dass bei fallender Temperatur die mit Wärmeentwicklung, bei steigender Temperatur die umgekehrte, mit Wärmeverbrauch verbundene Reaktion vorschreitet. Der Satz ist von van't Hoff[1]) ausgesprochen worden, von welchem zuerst in umfassenderer Weise die obige von W. Gibbs aufgestellte Gleichung angewendet wurde.

Der Satz von van't Hoff ist ein Spezialfall eines allgemeinen Prinzips, welches sämtliche im Verhältnis der umkehrbaren Wechselwirkung stehende Vorgänge umfasst, und nach welchem die korrelative Begleiterscheinung bei einer zwangsweisen Veränderung eines Systems diesem Zwang entgegenwirkt. Erhöht man die Temperatur eines im chemischen Gleichgewicht befindlichen Systems, so findet eine mit Wärmeverbrauch verbundene Reaktion statt, welche sich der

---

[1]) Dynam. chim. 161.

Temperaturerhöhung widersetzt. Sendet man durch einen heterogenen Leiter einen elektrischen Strom, so wird eine thermische oder chemische Polarisation mit entgegengesetzt gerichteter elektromotorischer Kraft hervorgerufen. Ein galvanisches Element, welches unter Wärmeverbrauch arbeitet, erhöht seine elektromotorische Kraft beim Erwärmen u. s. w.

Mehr oder weniger vollständige Einsichten in dies Prinzip lassen sich in der Geschichte der Physik und der Mechanik weit zurück verfolgen; von den älteren Fassungen ist die bekannteste die von Maupertius als Prinzip des kleinsten Zwanges. Eine ziemlich allgemeine Form ist demselben neuerdings von Le Chatelier[1]) gegeben worden.

6. **Anwendungen.** Bereits in den ersten Paragraphen des vorigen Kapitels ist gezeigt worden, wie auf Grundlage der Übereinstimmung, welche zwischen den Gesetzen der Verdampfung und denen der Dissociation herrscht, mit Hilfe einer ursprünglich von W. Thomson aufgestellten Formel aus Beobachtungen des Dissociationsdruckes die Dissociationswärme berechnet werden konnte. Indessen war die Rechnung nur soweit ausführbar, als die Analogie ging, d. h. beim heterogenen Dissociationsgleichgewicht. Die vorstehenden Entwicklungen ermöglichen nun eine weitere Ausdehnung derartiger Beziehungen. Bestimmt man in der Gleichung $\varkappa = e^{-\frac{\varrho}{RT} + B'}$ die Werte von $\varkappa$ für zwei verschiedene Temperaturen, so kann man B' eliminieren und ϱ berechnen. Man findet somit aus Bestimmungen der Gleichgewichtszustände die Wärmetönungen der entsprechenden Reaktionen.

Diese Anwendung ist gleichzeitig von Boltzmann[2]) und van't Hoff[3]) gemacht worden. Der erstere berechnete aus den Messungen über die Dissociation des Stickstoffhyperoxyds die Verbindungswärme bei der Reaktion $2\,NO^2 = N^2O^4$ und fand sie in naher Übereinstimmung mit der Zahl, welche aus den Messungen der spezifischen Wärme durch Berthelot und Ogier (S. 93) folgt. Aus den Messungen von Crafts und Meier am Joddampf (I, 165) ermittelte derselbe dann die Reaktionswärme, die der Gleichung $2\,J = J^2$ entspricht und erhielt so die erste einigermassen sichere Bestimmung der Zerlegungswärme einer Molekel in Einzelatome (S. 68).

Was die numerische Rechnung anlangt, so muss ϱ und R in gleichem Masse gegeben sein. Bezieht man R, wie bisher immer geschah,

[1]) C. r. 99, 786. 1884.
[2]) Wied. 22, 68. 1884.
[3]) Études de dynam. chim. 127.

auf molekulare Mengen, so ist in der Gleichung $pv = RT$ für R der Wert 84700 in Gravitationseinheiten zu setzen (I, 131); um es auf Kalorieen zu beziehen, ist es mit dem mechanischen Wärmeäquivalent, $c = 42350$ oder $K = 4235000$ zu dividieren. Daher wird, wenn ϱ in rationellen Kalorieen (*K*) ausgedrückt wird, $R = 0 \cdot 02$ und die Gleichung erhält die Gestalt

$$\varkappa = e^{-\frac{\varrho}{0 \cdot 02\, T} + B'}$$

oder

$$l\varkappa = -\frac{\varrho}{0 \cdot 02\, T} + B$$

oder endlich, wenn nach T differenziert wird

$$\frac{d\,(l\varkappa)}{d\,T} = \frac{\varrho}{0 \cdot 02\, T^2}.$$

7. **Entwicklungen von van't Hoff.** Die letzte Form ist diejenige, unter welcher van't Hoff[1]) die Gleichung einführt, ohne eine Ableitung derselben zu geben. Sie gilt unter der Voraussetzung, dass B und ϱ keine Funktionen von T sind, was innerhalb nicht allzu weiter Gebiete als erste Annäherung gelten mag.

Hat ϱ den Wert Null, so folgt $\varkappa =$ konst., das Gleichgewicht hängt nicht von der Temperatur ab. Dies ist nahezu der Fall bei der Esterbildung, wo der sehr geringen Reaktionswärme (S. 334) die Unabhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur (S. 582) entspricht. Ferner haben Salpetersäure und Salzsäure gleiche Neutralisationswärmen mit Basen; ihre gegenseitige Verdrängung entwickelt keine Wärme und ist unabhängig von der Temperatur gefunden worden (S. 729). Dagegen ist die Neutralisationswärme der Schwefelsäure grösser; die Schwefelsäure muss daher mit steigender Temperatur von jenen Säuren unter Wärmeverbrauch in zunehmendem Maasse verdrängt werden. Aus den von mir gegebenen Werten von $\varkappa$ hat van't Hoff[2]) ϱ berechnet und — 18 *K* resp. — 15 *K* erhalten, während die unmittelbare Beobachtung — 17 und — 19 *K* ergeben hatte.

Der Gleichgewichtskoeffizient $\varkappa$ stellt sich als das Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten dar, $\varkappa = \frac{c_1}{c_2}$. Es ist daher $\frac{d\,(l.\, c_1)}{d\,T} - \frac{d\,(l.\, c_2)}{d\,T}$ $= \frac{\varrho}{0 \cdot 02\, T^2}$ und man kann schliessen, dass die Abhängigkeit der Re-

[1]) Études 127.
[2]) Études 134.

aktionsgeschwindigkeiten von der Temperatur durch eine Formel von der Gestalt

$$\frac{d(l\,c)}{d\,T} + \frac{A}{T^2} + B$$

ausgedrückt wird. In der That lassen sich die Messungen, welche van't Hoff mit Bibrombernsteinsäure und mit monochloressigsaurem Natron angestellt hat, ziemlich gut durch derartige Formeln darstellen,[1]) wie die nachstehenden Tabellen zeigen.

Bibrombernsteinsäure; $A = 0$, $B = 0 \cdot 0412$.

Temperatur	c beob.	c ber.
101°	0·138	0·0138
89° 4	0·00454	0·00458
80°	0·002	0·00188
70° 1	0·000734	0·000734
60° 2	0·000284	0·000287
50°	0·000108	0·000109
40°	0·0000375	0·0000422
15° ungefähr	0·0000042	0·0000039

Monochloressigsaures Natron; $A = 0$, $B = 0 \cdot 8404$.

130°	0·217	0·217
120°	0·0857	0·0856
110°	0·0305	0·0338
100°	0·0128	0·0133
90°	0·00499	0·00525
80°	0·00198	0·00207
70°	0·000822	0·000818

Im Allgemeinen ist also der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Fall zu Fall verschieden. Nur wenn in der Gleichung $\frac{d(l.\,c_1)}{d\,T} - \frac{d(l.\,c_2)}{d\,T} = \frac{\varrho}{0 \cdot 02\,T}$ die Reaktionswärme $\varrho = 0$ wird, ändert sich jene mit der Temperatur für beide Vorgänge in gleicher Weise.

8. **Der Übergangspunkt.**[2]) Feste Stoffe, welche in verschiedenen Zuständen existieren können, haben bei einer gegebenen Temperatur meist nur eine stabile Form; werden sie in der anderen Form bei dieser Temperatur erhalten, so wandelt diese sich in jene um. So geht monosymmetrischer Schwefel bei Zimmertemperatur in rhombischen über, und rhombischer umgekehrt in der Nähe von 100° in den monosym-

[1]) Études 112.

[2]) Études 139.

metrischen. Dazwischen liegt ein Punkt, bei welchem beide Formen neben einander bestehen können; für Schwefel liegt er bei 95°.

Van't Hoff nennt diesen Punkt den Übergangspunkt; er ist dadurch ausgezeichnet, dass bei ihm der Dampfdruck beider Modifikationen (und, wie ich hinzufügen will, ihre Löslichkeit in allen Lösungsmitteln) gleich gross sein muss, indem sonst ein perpetuum mobile möglich wäre. Unmittelbar über dieser Temperatur T_0 verwandelt sich rhombischer Schwefel in monosymmetrischen, unmittelbar darunter monosymmetrischer in rhombischen. Dabei wird einerseits Wärme verbraucht, andererseits welche entwickelt; dieselbe betrage ϱ. Nun kann man sich folgenden Kreisprozess denken. Es werde monosymmetrischer Schwefel von der Temperatur des Überganges T_0 auf die niedere Temperatur T abgekühlt. Alsdann verwandle er sich in rhombischen, wobei die Wärmemenge ϱ frei wird. Jetzt wird wieder eine Erwärmung auf T_0 vorgenommen, und bei T_0 verwandle sich die Modifikation wieder in die erste, wobei die Wärmemenge ϱ wieder gebunden wird.[1] Die Wärmemenge ϱ, welche bei T entbunden wird, kann offenbar Arbeit leisten, da die Umwandlung bei dieser Temperatur notwendig erfolgt; der Betrag derselben sei A. Für einen Carnotschen Kreisprozess gilt die Beziehung (S. 383) $Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2$, wo Q_1 die bei der höheren Temperatur T_1 aufgenommene, Q_2 die bei der niederen Temperatur T_2 abgegebene Wärme ist. Da kein Kreisprozess günstiger, als der Carnotsche arbeiten kann, so gilt bestenfalls die Beziehung

$$\frac{\varrho}{\varrho - A} = \frac{T_0}{T} \text{ oder } A = \varrho \frac{T_0 - T}{T_0}.$$

Die Arbeit, welche durch die allotrope Umwandlung gewonnen werden kann, ist stets nur ein Bruchteil der Reaktionswärme und steht zu dieser in demselben Verhältnis, wie der Abstand des Übergangspunktes von der Versuchstemperatur zum Abstand desselben vom absoluten Nullpunkt. Bei der Temperatur des letzteren wird $A = \varrho$, d. h. die ganze chemische Energiedifferenz ist frei verwandelbar. Dasselbe Ergebnis war auf anderem Wege schon früher gefunden worden (S. 735).

Van't Hoff hält diese Entwicklung für allgemein anwendbar auf chemische Vorgänge ähnlicher Art. Je höher der Übergangspunkt liegt, bei welchem durch eine minimale Temperaturveränderung das System aus einem Zustande vollständig in den anderen übergeht, um so grösser ist der frei verwandelbare Anteil der chemischen Energie. Die Existenz

[1]) Die Wärmekapazität beider Modifikationen kann als gleich angenommen werden.

eines derartigen Übergangspunktes ist indessen von bestimmten Bedingungen abhängig; insbesondere kann ein solcher nie in homogenen Systemen auftreten.

Erwähnung verdient noch eine bemerkenswerte Anwendung, welche van't Hoff von diesen Überlegungen macht[1]). Der gleiche Ausdruck muss nämlich auch auf die Umwandlung chemischer Energie in elektrische anwendbar sein, weil die letztere frei verwandelbar ist. Somit ist auch die elektromotorische Kraft E eines chemischen Vorganges gegeben durch die Formel

$$E = \varrho \frac{T_0 - T}{T_0}.$$

Der Ausdruck zeigt, dass die elektromotorische Kraft nicht gleich der Wärmetönung der Reaktion ist, sondern von derselben verschieden, und zwar kleiner, wenn der „Übergangspunkt" über der Versuchstemperatur, und grösser, wenn er unter derselben liegt. Die oben (S. 510) mitgeteilten Versuche von Braun zeigen ganz allgemein die Verschiedenheit von ϱ und E.

Differenziert man den Ausdruck nach T, so folgt

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{\varrho}{T_0}$$

und wenn man T_0 durch die ursprüngliche Gleichung eliminiert

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{\varrho - E}{T}.^{2)}$$

Nun ist $\varrho - E$ der Unterschied zwischen der chemischen und der elektrischen Energie; ist derselbe positiv, so nimmt die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur ab und umgekehrt. Der Satz ist auf ganz anderem Wege schon früher von Helmholtz entwickelt worden (S. 523).

Sechstes Kapitel.

Anwendung der kinetischen Molekulartheorie auf die chemische Mechanik.

1. **Nutzen der atomistischen Hypothese.** Dieselben Formeln für das chemische Gleichgewicht, welche oben zuerst auf Grundlage des Massenwirkungsgesetzes entwickelt worden sind, und welche sich alsdann

---

[1]) Études 202.

[2]) Bei van't Hoff fehlt das Minuszeichen.

aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ergaben, lassen sich noch auf einem dritten Wege finden. Dieser Weg ist die Anwendung der kinetischen Theorie der Aggregatzustände.

Der erste Weg vom Gesetz der Massenwirkung aus ist ein rein empirischer. Aus den drei experimentell festgestellten Grundlagen, dass die Wirkung proportional der wirksamen Menge, die Wechselwirkung proportional dem Produkt der wirksamen Mengen erfolgt, und dass gleichzeitige Wirkungen sich summieren, liess sich unter der weiteren empirischen Feststellung, dass die wirksame Menge fester Stoffe konstant ist, eine chemische Kinetik, sowie eine chemische Statik entwickeln, welche allseitig mit der Erfahrung sich in Übereinstimmung befand, und deren Deduktionen sich mit so einfachen mathematischen Hilfsmitteln ausführen liessen, dass die Durchsichtigkeit und Anschaulichkeit derselben stets gewahrt werden konnte. Nur ein Nachteil ist zu verzeichnen: die angewandten Grundlagen enthalten nichts über den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Gleichgewichtszustände, und die empirische Beschaffung eines bezüglichen Satzes von ähnlicher Einfachheit, wie die anderen, hat sich noch nicht ausführen lassen.

Eine bedeutende Vertiefung erfuhren jene empirischen Sätze dadurch, dass sie sich in gleicher Form als Ergebnisse der Thermodynamik, insbesondere des zweiten Hauptsatzes derselben gewinnen liessen. Dadurch erschienen die chemischen Gleichgewichtszustände als spezielle Fälle des allgemeinen Prinzips, dass die stabilen Zustände die sind, in welchen die Entropie ein Maximum hat. In der Anwendung auf einzelne Fälle musste freilich diese hypothesen- und daher einwurfsfreie Grundlage mit Elementen von weniger unzweifelhafter Natur, Annäherungsgesetzen und hypothetischen Annahmen verbunden werden, um bestimmte numerische Ergebnisse zu liefern, doch lassen sich diese notwendigen Zuthaten von jener Grundlage immer prinzipiell getrennt erhalten.

Über den Einfluss der Temperatur gab der zweite Weg Auskunft, die freilich auch nicht ohne hypothetische Mithilfe zu konkreten Ergebnissen führte. Dem ersten Weg gegenüber aber muss als Nachteil genannt werden, dass der zweite nur zu den Gesetzen der chemischen Statik führte und die Betrachtung der Kinetik ausschloss.

Der dritte Weg endlich von der kinetischen Theorie der Aggregatzustände aus ist völlig hypothetischer Natur. Er teilt aber mit dem ersten den Vorzug, dass er den Zusammenhang der Kinetik mit der Statik gleichfalls zeigt, und mit dem zweiten den, dass er zu einer

Formulierung des Temperatureinflusses führt. Seine Bedeutung liegt wesentlich in der unmittelbaren Anschaulichkeit, und der schon häufig gerühmte Vorzug der atomistischen Hypothese, in kürzester und anschaulichster Weise das Verständnis thatsächlicher Verhältnisse zu vermitteln, bewährt sich auch bei ihrer Anwendung auf die Probleme der chemischen Verwandtschaft.

Die Geschichte der Anwendung kinetischer Vorstellungen auf chemische Vorgänge ist schon mitgeteilt worden. Die Begründer dieser Ideenreihe, Williamson, Clausius und Pfaundler haben indessen sämtlich ihre Betrachtungen auf qualitativem Boden gehalten. Der Versuch, auf diesem Wege zu fest formulierten Gesetzen zu gelangen, ist viel jüngeren Datums. Erst Guldberg und Waage[1]) haben aus der kinetischen Theorie das Gesetz der Massenwirkung abgeleitet, während Horstmann[2]) viel früher auf Grundlage des Maxwellschen Gesetzes über die Verteilung der Geschwindigkeiten zu einer Formulierung des Temperatureinflusses gelangte, um freilich später die ganze Betrachtungsweise zu Gunsten der thermodynamischen aufzugeben.

2. **Die Massenwirkung.**[3]) „Betrachtet man einen chemischen Prozess, der unter solchen Umständen vor sich geht, dass zwei Stoffe A und B in zwei neue Stoffe A′ und B′ umgesetzt werden können, während gleichzeitig auch eine Umsetzung der beiden Stoffe A′ und B′ in die ursprünglichen A und B stattfinden kann, so reicht zur Erklärung der beiden Reaktionen, welche hier vor sich gehen, die einfache Annahme von Attraktionskräften, welche zwischen den Stoffen oder ihren Bestandteilen auftreten, nicht aus, sondern man muss für diesen Zweck auch auf die Bewegungen der Atome und Molekeln Rücksicht nehmen.

„Der Gleichgewichtszustand, welcher bei derartigen chemischen Prozessen eintritt, ist ein Zustand des beweglichen Gleichgewichts, da gleichzeitig zwei entgegengesetzte chemische Reaktionen statt haben, insofern nicht nur eine Neubildung von A′ und B′, sondern auch eine Rückbildung von A und B vor sich gehen. Wenn in der Zeiteinheit gleichviel von jedem dieser Paare gebildet wird, so ist Gleichgewicht vorhanden. Die chemische Reaktion, durch welche A in B und A′ in B′ umgesetzt wird, wird ausgedrückt durch die Gleichung

$$A + B = A' + B'.$$

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 19, 76. 1879.

[2]) B. B. 1, 210. 1868.

[3]) Guldberg und Waage, J. pr, Ch. (2) 19, 75. 1879.

„Besteht die Molekel A aus den Atomen oder Molekeln α und γ, so werden α und γ innerhalb der zusammengesetzten Molekeln ihre eigentümlichen Bewegungen ausführen. Infolge dieser Sonderbewegungen werden α und γ bald einander sich nähern, bald sich von einander entfernen, und unter gewissen Umständen werden diese Bewegungen eine solche Ausdehnung erlangen, dass die Molekel A sich in die beiden Bestandteile α und γ spaltet. In derselben Weise verhält es sich mit den beiden Bestandteilen β und δ, aus welchen man sich die Molekel B zusammengesetzt denkt. Da aber auch von den zusammengesetzten Molekeln A und B jedes seine Eigenbewegung hat, so wird von Zeit zu Zeit eine Molekel A mit einer Molekel B zusammentreffen. Geschieht nun aber dies Zusammentreffen von A und B unter solchen Umständen, dass entweder sowohl α und γ, als auch β und δ ganz von einander getrennt werden, oder doch wenigstens der Abstand zwischen α und γ auf der einen, und β und δ auf der anderen Seite beinahe die Grenze der Aktionssphäre erreicht hat, so werden die chemischen Attraktionskräfte zwischen β und γ und zwischen α und δ nur bewirken können, dass die Bildung zweier neuer Molekeln A′ und B′ eintritt, wo $A' = \alpha + \delta$ und $B' = \beta + \gamma$ ist. In derselben Weise wird aber auch das Zusammentreffen von zwei Molekeln A′ und B′ zur Bildung der Molekel A und B Veranlassung geben können, so oft bei demselben die Bestandteile α und δ einerseits und β und γ andererseits entweder ganz von einander getrennt sind, oder doch so weit von einander sich entfernt haben, dass die Attraktionskräfte zwischen α und γ und zwischen β und δ in den Stand gesetzt werden, die Bildung neuer Molekeln $A = \alpha + \gamma$ und $B = \beta + \delta$ zu bewirken.

„Eine ähnliche Betrachtungsweise ist geltend zu machen, wenn statt der doppelten Substitution eine Addition vorliegt. Eine zusammengesetzte Molekel A B C kann unter gewissen Bedingungen sich in ihre drei Bestandteile A, B und C spalten, während gleichzeitig durch das Zusammentreffen der Molekeln A, B und C neue Molekeln von der Form A B C sich bilden können.

„Die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, lässt sich nun in folgender Weise bestimmen. Bezeichnet p und q die Anzahl der Molekeln von A und B in der Volumeneinheit, so wird die Häufigkeit des Zusammentreffens der Molekeln A und B durch das Produkt p q repräsentiert. Wäre nun jede Begegnung der verschiedenen Molekeln gleich günstig für die Bildung neuer Stoffe, so würde die Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Prozess fortschreitet, oder mit anderen Worten, die Menge, welche in der Zeitein-

heit sich umsetzt, gleich $\varphi p q$ gesetzt werden können, wo der Geschwindigkeitskoeffizient von der Temperatur abhängig zu denken ist.

„Diese Betrachtungsweise, die bereits aus der Dissociationstheorie der Gasarten bekannt ist, lässt sich nun aber in folgender Weise so erweitern, dass sie im Allgemeinen für alle Aggregatzustände anwendbar wird.

„Unter den p Molekeln von A, welche sich in der Volumeinheit vorfinden, wird im Allgemeinen bloss ein Bruchteil a sich in dem Zustande befinden, dass sie beim Zusammentreffen mit den Molekeln von B zu einer Umsetzung Anlass geben können. Ebenso werden unter den q Molekeln von B, welche die Volumeinheit enthält, auch bloss ein Bruchteil b in dem Zustande sich befinden, dass ihr Zusammentreffen mit A zu einer Umsetzung wird. In der Volumeinheit giebt es also ap Molekeln des Stoffes A und bq Molekeln des Stoffes B, welche bei ihrem gegenseitigen Zusammentreffen in neue Stoffe umgesetzt werden können. Folglich wird die Häufigkeit des Zusammentreffens umsetzbarer Molekeln durch das Produkt ap.bq dargestellt werden, und die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, ist somit auszudrücken durch:

$$\varphi\, a p\, b q = k p q,$$

wenn man der Kürze wegen $\varphi\, ab = k$ setzt.

„Diese Betrachtungsweise ist aber noch weiterer Ausdehnung fähig, so dass sie auf jede Reaktion Anwendung finden kann, ganz abgesehen von der Anzahl der dabei in Betracht kommenden Stoffe. Wird z. B. die Bildung neuer Verbindungen dadurch bedingt, dass drei verschiedene Stoffe A, B und C zusammentreffen müssen, und wird die Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln dieser Stoffe beziehungsweise durch p, q und r dargestellt, und bezeichnen endlich a, b und c die den Stoffen eigentümlichen Koeffizienten, so ist der Ausdruck für die Geschwindigkeit

$$\varphi\, ap.bq.cr = k p q r,$$

indem man wieder der Kürze wegen das Produkt der Koeffizienten durch k ersetzt.

„Hat man aber beispielsweise eine Additionsverbindung $\alpha A + \beta B + \gamma C$ vor sich, welche aus α Molekeln von A, β Molekeln von B und γ Molekeln von C besteht, so wird die Geschwindigkeit ausgedrückt durch

$$\varphi . a p . ap \ldots . b q\, b q \ldots c r\, c r \ldots = \varphi\, (ap)^{\alpha} . (b q)^{\beta} (c r)^{\gamma} = k\, p^{\alpha}\, q^{\beta}\, r^{\gamma},$$

wo k das Produkt der Koeffizienten bedeutet.

„Sowohl der Geschwindigkeitskoeffizient, als auch die Koeffizienten a, b, c, welche nach der Natur der Stoffe sich richten, müssen als von der Temperatur abhängig gedacht werden. Welcher Art indessen diese Abhängigkeit sein mag, kann allein durch Versuche ermittelt werden.

„Ist aber die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, in solcher Weise bestimmt, so braucht man, um die Bedingung für den Gleichgewichtszustand zu erhalten, nichts Weiteres zu thun, als die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen einander gleich zu zetzen.

„Wünscht man die absolute Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Prozess fortschreitet, kennen zu lernen, so ist leicht zu ersehen, dass diese der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten gleich ist, mit welchen die beiden entgegengesetzten Reaktionen vor sich gehen.“

Auf dieser Grundlage lassen sich nun alle Fälle des homogenen Gleichgewichts, einschliesslich der Dissociation, ohne weitere Annahme entwickeln, wie Guldberg und Waage im weiteren Verlauf der Abhandlung nachweisen. Da die einzelnen Anwendungen bereits in den früheren Kapiteln ausführlich erörtert sind, so brauchen sie hier nicht von neuem entwickelt zu werden.

3. **Darstellung von J. J. Thomson.** Wesentlich auf gleicher Grundlage beruhend, wie die vorstehende Entwicklung von Guldberg und Waage, doch immerhin in einigen Einzelheiten zu ihrem Nachteil verschieden von dieser, ist die von J. J. Thomson[1]) neuerdings vorgetragene Theorie der chemischen Verbindung von Gasen. Dass der Autor sich dabei auf die von W. Thomson aufgestellte Hypothese der Wirbelatome stützt, ist für das Wesen der Sache ohne Belang.

J. J. Thomson denkt sich zunächst ein zweiatomiges Gas, welches zum Teil dissociiert ist. Jedes freie Atom wird nicht ununterbrochen im Zustande der Freiheit bleiben, sondern es wird über kurz oder lang mit einem anderen freien Atom so zusammentreffen, dass es sich mit demselben zu einer Verbindung vereinigen wird. Auch diese Verbindung wird nur eine beschränkte Zeit hindurch bestehen, nach Verlauf welcher sie wieder zerfällt.

Nennt man ϑ die Zeit, während welcher ein bestimmtes Atom mit einem anderen verbunden ist, die „gepaarte Zeit“, und T die Zeit, während welcher es unverbunden existiert, die „freie Zeit“, so werden allerdings ϑ und T von Atom zu Atom sehr verschieden sein, es wird sich aber ein mittlerer Wert für beide annehmen lassen, welcher dem

[1]) Phil. Mag. (5) 18, 233. 1884.

Mittel der wahren Werte entspricht. In dem betrachteten Volum seien m gepaarte und n ungepaarte Molekeln, resp. Atome vorhanden; bei vollständiger Zersetzung ist die Zahl der Atome dann $2m + n$.

Die Zahl der gepaarten Molekeln δm, welche in der Zeit δt zerfällt, ist proportional ihrer Anzahl m und umgekehrt proportional der „gepaarten" Zeit ϑ; also ist $\delta m = -\frac{m}{\vartheta}\delta t$. Um die Zahl der sich neu bildenden Molekeln zu erfahren, macht der Autor folgenden wunderbaren Schluss. Die „freie" Zeit T wird offenbar umgekehrt proportional n sein; wir setzen $T = \frac{\tau}{n}$. Machen wir dieselbe Betrachtung, wie oben, so wird zu setzen sein $\delta m = \frac{n}{T}\delta t$, und substituieren wir $\frac{\tau}{n} = T$, so folgt $\delta m = \frac{n^2}{\tau}\delta t$!

Es ist schwer zu begreifen, wie dem Autor nicht aufgefallen ist, dass auch ϑ offenbar umgekehrt proportional m ist, und dass auf dieselbe Weise auch das Quadrat von m in die Gleichung gebracht werden kann. Über die Bedeutung von τ hat er sich nicht ausgesprochen.[1])

An Stelle dieser unstatthaften Schlussweise ist etwa folgende zu setzen. Die Möglichkeit, dass eine gepaarte Molekel entsteht, hängt davon ab, dass zwei Atome zusammentreffen. Handelt es sich zunächst um die Verbindung zweier verschiedener Atome, so wird die Möglichkeit proportional sowohl der Zahl n_1 der Atome einer, wie die Zahl n_2 der Atome der anderen Art sein, also proportional dem Produkt beider Zahlen $n_1 n_2$. Sind die Atome von gleicher Art, so ist $n_1 = n_2$, und die Möglichkeit wird proportional dem Quadrat n_2 der Anzahl der Atome.

Die Möglichkeit, dass eine gepaarte Molekel zerfällt, ist dagegen einfach proportional der Anzahl m derselben.

Auf diese Weise können wir dieselbe Gleichung erhalten, zu der der Autor gelangt, nämlich $\frac{dm}{dt} = \frac{n^2}{T} - \frac{m}{\vartheta}$.

J. J. Thomson beweist „auf gleiche Weise", dass auch $\frac{\delta n}{\delta t} = \frac{2m}{\vartheta} - \frac{2n^2}{\tau}$ ist, was ohnedies aus der ersten Gleichung folgt, da notwendig $-dm = 2dn$ ist, d. h. dass beim Zerfall einer Molekel eines ursprünglichen Stoffes zwei Atome des Zersetzungsproduktes entstehen. Indem er dann $\frac{\delta m}{\delta t} = 0 = \frac{\delta n}{\delta t}$ setzt, erhält er als Bedingung des Gleichgewichts $\frac{n^2}{m} = \frac{\tau}{\vartheta}$.

[1]) Man kann kaum die Vermutung abweisen, dass dem Autor der richtige Ausdruck $\frac{m}{n^2} =$ konst. bekannt war, und dass er nur zum Zweck, ihn von seinem Ausgangspunkt aus zu erlangen, in der erwähnten Weise gerechnet hat.

Ich kann nicht unterlassen, zu bemerken, dass auch die Einführung der „gepaarten" und „freien" Zeiten von zweifelhaftem Werte erscheint. Der Autor ist willkürlich in ihrer Anwendung; einmal setzt er sie (oder vielmehr eine von ihnen) umgekehrt proportional n, und später behandelt er sie als konstant.

Ich erspare mir die weitere Analyse der Abhandlung, und hätte sie mir ganz erspart, wenn diese nicht schon gelegentlich als gleichberechtigt neben den Arbeiten von Horstmann, Guldberg und Waage und W. Gibbs von anderen Autoren zitiert worden wäre.

4. **Heterogene Systeme.** Eine Schwierigkeit eigentümlicher Art hat sich der Anwendung der kinetischen Hypothese auf heterogene Gleichgewichtszustände in den Weg gestellt. Es scheint nämlich auf den ersten Blick, und dieser Schluss ist auch wiederholt ausdrücklich gezogen worden, dass der Zustand des Gleichgewichts nicht, wie doch thatsächlich der Fall ist, unabhängig von der Menge des festen Stoffes sein kann. Nehmen wir als Beispiel die Dissociation des kohlensauren Kalks. Es wird sich ein Gleichgewichtszustand herstellen, wenn von der Oberfläche des kohlensauren Kalkes ebensoviel Kohlensäureteilchen sich loslösen, als in derselben Zeit von der Oberfläche des Kalkes aufgenommen werden. Daraus scheint unmittelbar zu folgen, dass der Zustand des Gleichgewichts von dem Verhältnis der Oberflächen des Carbonats und des Kalks abhängt, was mit der Erfahrung im Widerspruch steht.

Dieser Widerspruch hat A. Horstmann seinerzeit veranlasst, die kinetische Hypothese, welche Pfaundler in der eben dargelegten Weise interpretiert hatte, für falsch zu erklären; Pfaundler seinerseits hat angedeutet, dass man das experimentelle Resultat auch aus der kinetischen Theorie ableiten könne, hat aber meines Wissens nirgends die Andeutung ausgeführt.

Nun muss es von vornherein als wahrscheinlich angesehen werden, dass die kinetische Theorie, deren Konsequenzen in so zahlreichen Fällen mit der Erfahrung im Einklang gefunden worden sind, bei angemessener Anwendung auch hier keine Abweichung von derselben zeigen wird. Ich glaube in der That, dass die letztere nur durch eine nicht genügend eindringende Betrachtung entstanden ist.

Wir betrachten zunächst ein heterogenes Gleichgewicht, bei welchem der feste oder flüssige Stoff vollständig in den gasförmigen, oder der feste Stoff vollständig in den flüssigen Zustand übergeht. Um eine Anschauung zu haben, kann man sich etwa das Gleichgewicht zwischen Paracyan und Cyan, oder zwischen einem Salz und

der überstehenden gesättigten Lösung vorstellen. Fassen wir einen kleinen Teil der Oberfläche des festen Stoffes sowie das unmittelbar angrenzende Volum des Gases oder der Flüssigkeit ins Auge, so wird zwischen beiden ein Gleichgewichtszustand bestehen, wenn von der Trennungsfläche in derselben Zeit gleich viel Molekeln austreten, wieviel in dieselbe eintreten. Dies gilt offenbar für jeden Teil der Oberfläche des festen Stoffes, also auch für die ganze Oberfläche, jede mit dem unmittelbar angrenzenden Gas- oder Flüssigkeitsvolum betrachtet.

Das Innere des festen Stoffes hat keinen Einfluss, denn da dieser ohne Rückstand in den anderen Aggregatzustand übergeht, so findet durch den Dissociationsprozess keine Änderung in der Beschaffenheit der Oberfläche statt, und es ist einerlei, ob neue Teile des festen Stoffes an die Oberfläche kommen oder nicht.

Für die nicht in nächster Nähe der Oberfläche befindlichen mit Gas oder Flüssigkeit erfüllten Räume muss gefordert werden, dass sie mit den angrenzenden im Gleichgewicht stehen. Dieses findet offenbar statt, wenn die Gasdichte, resp. Konzentration beiderseits gleich ist. So lange dieser Zustand nicht erreicht ist, findet eine beständige Wanderung abgetrennter Molekeln in die ferneren Gebiete durch Diffusion oder infolge von Druckunterschieden statt, bis schliesslich der ganze vorhandene Gas- resp. Flüssigkeitsraum unabhängig von seiner Grösse in gleicher Weise erfüllt ist, wie die unmittelbar an der Oberfläche belegenen Schichten. Somit erhält man übereinstimmend mit der Erfahrung das Ergebnis, dass das Gleichgewicht nur von der Dichte des Gases, oder der Konzentration der Salzlösung, mit einem Worte, von der wirksamen Menge bedingt ist. Da mit steigender Temperatur infolge der lebhafteren Molekularbewegung die Loslösung der Molekeln leichter, ihr Festhalten dagegen schwieriger erfolgt, so nimmt in demselben Maasse die Zersetzung zu.

5. **Verwickeltere Fälle.** Betrachtungen von ähnlicher Beschaffenheit führen auch zum Verständnis des Falles, dass bei der Dissociation sich feste Stoffe bilden und ein Gleichgewicht zwischen mehreren festen und einem oder mehreren gasförmigen Stoffen eintritt. Hierher gehört der Zerfall des Calciumcarbonats, die Verwitterung krystallwasserhaltiger Salze und dergl. Es scheint zunächst die Schlussfolgerung, dass die relativen Mengen der festen Stoffe für den Gleichgewichtszustand massgebend sind, unausweichlich zu sein, doch zeigt eine tiefer gehende Analyse, dass dieser Fall dem vorbesprochenen ganz ähnlich ist.

Wir denken uns zunächst z. B. den kohlensauren Kalk bei einer Temperatur, bei welcher Kohlensäuremolekeln, deren lebendige Kraft

den Mittelwert um ein Gewisses übersteigt, sich bereits loszulösen vermögen, vollständig von einer dampfdichten Hülle umschlossen. Trotzdem der Stoff bei dieser Temperatur dissociiert sein könnte, ist er dies doch nicht, weil kein Raum vorhanden ist, in welchen die Kohlensäuremolekeln sich verbreiten können. Der Fall tritt z. B. ein, wenn das Carbonat sich über flüssigem Metall in einer oben geschlossenen Röhre befindet.

Wir pumpen einen Teil des Metalls heraus, so dass ein leerer Raum entsteht. Alsbald lösen sich Kohlensäuremolekeln ab, und die Oberfläche der Kalkspathstücke bekleidet sich mit einer molekularen Schicht von Kalk. Diese steht aber weder mit der unterliegenden Carbonatschicht, noch mit dem angrenzenden Gasraum in dauerndem Gleichgewicht. Denn da im Allgemeinen die Oberflächenschicht des festen Stoffes sehr klein ist im Verhältnis zu dem dargebotenen leeren Raum, so werden zunächst nur die relativ wenigen Kohlensäuremolekeln der äussersten Oberfläche davonfliegen, und indem ein Teil davon wieder auf die Oberfläche trifft, werden einzelne Molekeln festgehalten; es stellt sich ein vorläufiger Gleichgewichtszustand her, der weit unter dem stationären Dissociationsgleichgewicht liegt.

Dieser Zustand wird nun von der unterhalb der Kalkschicht liegenden Schicht unzersetzten Karbonats gestört. Auch in dieser befindet sich ein bestimmter Bruchteil der Molekeln oberhalb des Zersetzungszustandes und es trennen sich beständig Kohlensäuremolekeln ab, welche zum grössten Teil in die obenliegende Kalkschicht geraten und dort zunächst festgehalten werden. Alsbald beginnen aber diese neuen, auf der Oberfläche befindlichen Carbonatmolekeln sich zu dissociieren, es treten neue Kohlensäuremolekeln in den Gasraum und es stellt sich ein neues vorübergehendes Gleichgewicht her, welches dem schliesslichen Dissociationsgleichgewicht näher kommt, als das erste.

Die gleiche Reihe von Vorgängen wiederholt sich mit den tieferen Schichten des Kalkspaths, und wir haben uns zu fragen, wann und wie ein stationärer Endzustand erreicht wird. Zwischen dem unzersetzten Kalkspath und dem Gasraum bildet sich bei den beschriebenen Vorgängen eine Schicht teilweise zersetzten Spathes aus, und G l e i c h g e w i c h t   w i r d   v o r h a n d e n   s e i n,   w e n n   a n   b e i d e n   G r e n z f l ä c h e n   d i e s e r   Z w i s c h e n s c h i c h t   d a s   V e r h ä l t n i s   z w i s c h e n   a u s-   u n d   e i n t r e t e n d e n   K o h l e n s ä u r e m o l e k e l n   e i n   u n d   d e n s e l b e n   k o n s t a n t e n   W e r t   a n g e n o m m e n   h a t. Dieses Verhältnis ist gegeben durch das Verhältnis der Kalkspathmolekeln, welche bei der gegebenen Mitteltemperatur o b e r h a l b des Zersetzungszustandes, zu denen, welche

unterhalb des Zersetzungszustandes sich befinden. Nach diesem Verhältnis regelt sich der Zustand der Zwischenschicht, und da auch für jeden Teil des Gasraumes die gleiche Bedingung gilt, dass durch jede beliebige Fläche in demselben in einer gegebenen Zeit gleich viel Molekeln aus- und eintreten, so verhält sich die Zwischenschicht, wie ein Teil des Gasraumes. Dadurch ist aber dieser Fall auf den vorigen zurückgeführt, bei welchem der feste Stoff ganz in Gase überging, und die dort gegebenen Erwägungen, dass der stationäre Zustand von der Grösse des Gasraumes, also auch von der relativen Menge des festen Stoffes unabhängig ist, gilt hier in gleicher Weise.

Es soll noch besonders bemerkt werden, dass die kompakten inneren Kalkspathmassen, obwohl sie sich zersetzen können, sich dennoch thatsächlich nicht zersetzen, weil kein Raum vorhanden ist, in welchen die abgespaltenen Kohlensäuremolekeln sich begeben könnten, wie schon oben dargelegt wurde. Die Dissociationsvorgänge finden ausschliesslich an den Grenzflächen der Zwischenschicht statt. Da diese um so dicker werden muss, je kleiner im Verhältniss zum Gesamtraum die Oberfläche des festen Stoffes ist, und da die Bewegung der abgespaltenen Molekeln durch die Zwischenschicht jedenfalls sehr langsam erfolgt, so wird sich auch das endgültige Gleichgewicht um so langsamer herstellen, je kleiner die Oberfläche des festen Stoffes ist. Die Erfahrung hat dies im reichlichsten Maasse gezeigt (S. 675).

Wie diese Betrachtungsweise auf andere, ähnliche Fälle anzuwenden ist, braucht nicht besonders gezeigt zu werden. Das Wesentliche derselben ist immer die Rolle der Grenz- oder Trennungsflächen der verschiedenen sich berührenden Aggregate.

Drittes Buch.

Messung der chemischen Verwandtschaft.

Erstes Kapitel. Methoden.

1. **Allgemeines.** [1]) In der Mechanik wird die Grösse einer Kraft definiert und gemessen durch die Geschwindigkeit, welche eine bestimmte Masse in bestimmter Zeit unter ihrem Einflusse erhält. Eine zweite Art der Kraftmessung besteht in der Herstellung eines Gleichgewichts zwischen der gegebenen Kraft und einer entgegengesetzt gerichteten von bekannter oder bestimmbarer Grösse; sie lässt sich als ein besonderer Fall des ersten allgemeinen Verfahrens auffassen, bei welchem die durch die gegebene Kraft verursachte Geschwindigkeit mittelst einer gleichen und entgegengesetzt gerichteten auf Null gebracht wird. Die zweite Methode besitzt, obwohl sie eine abgeleitete ist, die wesentlichen experimentellen Vorzüge vor der allgemeinen, welche den Nullmethoden eigen sind, und ist deshalb die bei weitem gebräuchlichere.

Die Messung der Intensität chemischer Kräfte lässt sich gleichfalls nach zwei Methoden vornehmen, welche denen der allgemeinen Mechanik vollkommen analog sind. Die aus experimentellen Gründen gebräuchlichere ist die statische oder Gleichgewichtsmethode, bei welcher ein chemischer Prozess durch einen entgegengesetzt verlaufenden (d. h. die ursprünglichen Stoffe aus den Produkten wieder herstellenden) in bestimmten Verhältnissen beschränkt wird. Sie entspricht der Gleichgewichtsmethode der mechanischen Kraftmessung. Mit der kinetischen oder Geschwindigkeitsmethode steht in Parallele das Verfahren, aus der Geschwindigkeit des Verlaufs eines chemischen Prozesses ein Mass für die Intensität der wirkenden Kräfte zu erlangen. Beide chemische Methoden zeigen einen ähnlichen Zusammenhang, wie die mechanischen, da man das Gleichgewicht chemischer Vorgänge als aus der gegenseitigen Aufhebung numerisch gleicher, aber entgegengesetzt gerichteter

---

[1]) W. Ostwald, J. pr. Ch. 27, 1. 1883.

Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgend ansehen kann, wie dies früher ausführlich auseinandergesetzt wurde.

Der experimentelle Nachweis dieses von der Theorie geforderten engen Zusammenhanges zwischen den Geschwindigkeiten entgegengesetzter Vorgänge und den Verhältnissen, bei denen chemisches Gleichgewicht eintritt, kann zunächst nur an solchen Vorgängen geprüft werden, an welchen beide messbar sind. Die Bildung der Ester aus Säure und Alkohol und ihre Zersetzung durch Wasser scheint für diesen Zweck zunächst geeignet zu sein, und obwohl Berthelot und Péan de St. Gilles an eine derartige Verwendung nicht gedacht haben, finden sich unter ihren Versuchen einige, die unter diesem Gesichtspunkt verwendbar scheinen. Indessen scheitert doch die Möglichkeit eines genauen Vergleichs daran, dass äquivalente Gemenge von Ester und Wasser sich nicht zu einem homogenen Gemenge vereinigen. Dadurch werden die wirksamen Mengen abgeändert, und aus den Versuchen lässt sich nichts ersehen, als dass der Voraussicht entsprechend die Bildung des Esters aus Säure und Alkohol viel schneller verläuft, als der Zerfall derselben in diese Bestandteile durch Einwirkung des Wassers.

Auf einem anderen Wege, dessen Ausgangspunkt aber erst später besprochen werden kann, habe ich[1]) neuerdings zeigen können, dass der erwähnte Zusammenhang wirklich besteht.

Auch wird weiter unten auseinandergesetzt werden, dass der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeiten und Teilungsverhältnissen ein viel weitergehender ist, indem sich derartige Beziehungen auch für ganz verschiedene Vorgänge werden nachweisen lassen. Einstweilen soll nur betont werden, dass die Beobachtung beider die Möglichkeit zur Lösung des alten Problems gewährt, die Intensität chemischer Kräfte zu messen. Wenn zwei analoge Stoffe (z. B. zwei Säuren) unter gleichen Bedingungen analoge Vorgänge mit verschiedener Geschwindigkeiten hervorrufen, so werden wir dem die grössere Intensität der chemischen Kräfte zusprechen, welcher die grössere Geschwindigkeit erzeugt, und umgekehrt. Und ebenso werden wir von Säuren, welche um dieselbe Basis konkurrieren, diejenige stärker nennen, welche nach Eintritt des Gleichgewichts den grösseren Anteil der Basis an sich genommen hat.

Ich will gleich an dieser Stelle auf einen naheliegenden möglichen Irrtum hinweisen, welcher gelegentlich auch begangen worden ist. Die Worte Geschwindigkeit und Kraft haben in ihrer Anwendung auf

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 27, 1. 1883.

chemische Vorgänge nicht die gewöhnliche mechanische Bedeutung, sondern sind im bildlichen und übertragenen Sinne gebraucht. Die chemische Geschwindigkeit ist nicht das Verhältnis einer Weglänge zur entsprechenden Zeit, sondern das Verhältnis einer umgewandelten Stoffmenge zu der erforderlichen Zeit. Und ebenso bewirkt eine chemische Kraft keine räumliche Geschwindigkeit, sondern eine chemische. Man darf daher keineswegs die mechanischen Sätze, welche sich auf Kräfte und Geschwindigkeiten beziehen, ohne Weiteres auf chemische Erscheinungen anwenden. Zwar sind, wie eben gezeigt wurde, gewisse Ähnlichkeiten vorhanden, daneben existieren aber auch bedeutende Unterschiede.

Ein solcher Unterschied liegt zunächst darin, dass nicht wie in der Mechanik eine einmalige Kraftwirkung dauernde Geschwindigkeit hervorruft. Ein chemischer Vorgang dauert nur so lange, d. h. seine Geschwindigkeit hat nur so lange einen von Null verschiedenen Wert, als die chemische Kraft wirksam ist, indem sie ihr in jedem Augenblicke proportional ist. Hier zeigt sich vielmehr eine Analogie mit elektrischen Strömen. Was wir die chemische Kraft nennen müssen, das Produkt der wirksamen Mengen mit dem Reaktions- oder Geschwindigkeitskoeffizienten, bedingt den chemischen Vorgang, wie die Potentialdifferenz oder elektromotorische Kraft den elektrischen Strom bedingt. Nur so lange eine Potentialdifferenz vorhanden ist, hat die Elektrizität eine Geschwindigkeit; mit dem Verschwinden jener verschwindet auch diese, indem sie ihr stets proportional bleibt, und elektrisches Gleichgewicht tritt ein, wenn überall im System das Potential denselben Wert angenommen hat. Und auch darin zeigt sich die Analogie beider Vorgänge, dass während der Dauer derselben die Entropie stetig wächst, um im Gleichgewichtszustande den Maximalwert zu erreichen.

Man kann die Analogie beider Erscheinungen noch weiter führen, doch soll davon hier Abstand genommen werden.

2. **Methoden.** Nach den eben auseinandergesetzten allgemeinen Verhältnissen zerfallen die Methoden zur Bestimmung der Konstanten chemischer Vorgänge in zwei Gruppen: die dynamischen oder Geschwindigkeitsmethoden und die statischen oder Gleichgewichtsmethoden. Wir wollen uns mit den letzteren zuerst beschäftigen, da sie älter in ihrer Anwendung, und als eine Veränderliche, die Zeit, weniger enthaltend, auch in gewisser Weise einfacher als die ersten sind.

Um den Zustand eines chemischen Gleichgewichts, d. h. das Verhältnis der wirksamen Massen dabei zu ermitteln, giebt es zwei Methoden, die meist getrennt angewendet werden, unter Umständen aber auch gemeinsam benutzt werden können, und die als die chemische und die

physikalische kurz, wenn auch nicht sehr treffend, bezeichnet werden mögen. Die chemische Methode tritt bei heterogenen Gleichgewichtszuständen ein. Bei diesen ist eine Trennung der heterogenen Anteile und eine chemische Analyse der getrennten Stoffe ausführbar, und die letztere giebt in den meisten Fällen unmittelbar die gesuchten Zahlen. Beispiele hierfür sind bei Gelegenheit der Besprechung heterogener Gleichgewichte (S. 659) mehrfach gegeben worden.

Die physikalischen Methoden gelangen hauptsächlich bei homogenen Gleichgewichtszuständen zur Anwendung, wo eine mechanische Trennung der Bestandteile nicht ausführbar ist, und die chemische Analyse keine Auskunft über die gesuchten Grössen giebt. Sie beruhen auf dem Prinzip, dass aus der Messung physikalischer Vorgänge, welche die chemischen begleiten, oder physikalischer Eigenschaften, welche von der chemischen Anordnung abhängen, ein Schluss auf jene Vorgänge oder Zustände gezogen werden kann. Die Theorie dieser Methoden ist zuerst von Steinheil[1]) gegeben worden; später[2]) hat sie R. Hofmann auf G. Kirchhoffs Anregung in ähnlicher Weise entwickelt. Ich teile die Hauptpunkte aus dem Referat über Steinheils Arbeit mit (die Originalquelle, die im Referat nicht angegeben ist, habe ich nicht ermitteln können), indem ich die praktische Anwendung derselben zur Bieranalyse übergehe.

Im Allgemeinen wird jede physikalische Eigenschaft als Mittel zur quantitativen Analyse dienen können, welche die Elemente der Verbindung in getrenntem wie in verbundenem Zustande unverändert beibehalten, und für deren Messung sich Instrumente von hinreichender Genauigkeit verfertigen lassen, um die Fehler der Beobachtung in unschädliche Grenzen einzuschliessen.

Ist A eine Eigenschaft (z. B. das spezifische Gewicht) einer Mischung zweier Stoffe, von denen einer überwiegt, wie z. B. Wasser mit Alkohol, so wird sich die Abhängigkeit der Grösse A von dem Gemenganteil α stets durch eine Interpolationsformel

$$A = c_0 + c_1 \alpha + c_2 \alpha^2 + c_3 \alpha^3 + \dots$$

darstellen lassen, welche für geringe Gehalte übergeht in

$$A = c_0 + c_1 \alpha.$$

Enthält die Mischung noch einen zweiten Stoff, dessen Menge β ist, und welcher gleichfalls einen Einfluss auf dieselbe Eigenschaft ausübt, so gehen die Gleichungen über in

---

[1]) L. A. 48, 153. 1843.

[2]) Pogg. 133, 575. 1868.

$$A = c_0 + c_1\,\alpha + c_2\,\alpha^2 + \ldots\\ + d_1\,\beta + d_2\,\beta^2 + \ldots$$

und für kleine Werte von α und β ist

$$A = c_0 + c_1\,\alpha + d_1\,\beta.$$

Wird eine zweite Eigenschaft, etwa die Lichtbrechung, gemessen, so erhält man eine ähnliche Gleichung

$$B = n_0 + n_1\,\alpha + p_1\,\beta.$$

Aus beiden ergiebt sich

$$\alpha = \frac{\frac{A}{d_1} - \frac{B}{p_1} - \frac{c_0}{d_1} + \frac{n_0}{p_1}}{\frac{c_1}{d_1} - \frac{n_1}{p_1}}$$

$$\beta = \frac{\frac{A}{c_1} - \frac{B}{n_1} - \frac{c_0}{c_1} + \frac{n_0}{n_1}}{\frac{d_1}{c_1} - \frac{p_1}{n_1}}$$

Die Koeffizienten c_0, c_1, d_1, n_0, n_1, p_1 bestimmt man aus Vorversuchen, bei welchen α und β bekannt ist, wobei man gleichzeitig Gelegenheit hat, die Grenzen kennen zu lernen, innerhalb welcher das quadratische Glied noch vernachlässigt werden kann. Ferner ist es zweckmässig, nicht die Eigenschaften A und B in Betracht zu ziehen, sondern nur ihre Abweichungen von den entsprechenden Werten des Lösungsmittels. Bezeichnet man diese Abweichungen mit A′ und B′, so fallen die Grössen c_0 und n_0 fort, da sie eben die Eigenschaften des einen Lösungsmittels darstellen, und die Formeln werden einfacher

$$\alpha = \frac{\frac{A'}{d_1} - \frac{B'}{p_1}}{\frac{c_1}{d_1} - \frac{n_1}{p_1}} = \frac{A'\,p_1 - B'\,d_1}{c_1\,p_1 - d_1\,n_1}$$

$$\beta = \frac{\frac{A'}{c_1} - \frac{B'}{n_1}}{\frac{d_1}{c_1} - \frac{p_1}{n_1}} = \frac{A'\,n_1 - B'\,c_1}{d_1\,n_1 - c_1\,p_1} = \frac{B'\,c_1 - A'\,n_1}{c_1\,p_1 - d_1\,n_1}$$

Durch die Bestimmung zweier Eigenschaften kann man zwei Unbekannte bestimmen. Sollen mehrere Unbekannte gefunden werden, so sind entsprechend viele Eigenschaften zu beobachten.

3. **Anwendung auf Gleichgewichtszustände.** In den besonderen Fällen der Untersuchung chemischer Gleichgewichtszustände gestaltet

sich die Anwendung der vorstehend entwickelten Gleichungen meist viel einfacher, weil die Grössen α und β nicht mehr unabhängig, sondern, da die entsprechenden Stoffe auseinander entstehen, durch die Beziehung $\alpha + \beta =$ konst. verbunden sind. Dadurch wird eine der Gleichungen entbehrlich gemacht, und die gesuchte Auskunft über die Anordnung der Stoffe in homogener Lösung kann in den häufigsten Fällen schon aus der Beobachtung einer einzelnen Eigenschaft gewonnen werden.

Haben wir wie gewöhnlich zwei Stoffe M und N, welche in M′ und N′ übergehen, wobei die vier Mengen wie immer in Äquivalenten gemessen werden sollen, so gilt zunächst eine Gleichung, entsprechend der früheren (S. 755)

$$A = c_0 + c_1 \alpha + d_1 \beta + e_1 \alpha' + f_1 \beta'$$

oder, wenn nur die Änderung A' der Eigenschaft in Betracht gezogen wird, wodurch $c_0 = 0$ wird,

$$A' = c_1 \alpha + d_1 \beta + e_1 \alpha' + f_1 \beta'$$

wo α, β, α' und β' die Äquivalente der Stoffe M, N, M′ und N′ darstellen und c_1 d_1 e_1 f_1 die Koeffizienten der fraglichen Eigenschaft für die vier Stoffe.

Es mag sich nun eine Umsetzung vollziehen, so dass x Teile von M und N in ebensoviel Teile von M′ und N′ übergehen, wobei x positive oder negative Werte annehmen kann. Die Änderung der Eigenschaft A'_x hat dann den Wert

$$A'_x = c_1 (\alpha - x) + d_1 (\beta - x) + e_1 (\alpha' + x) + f_1 (\beta' - x)$$

woraus

$$x = \frac{c_1 \alpha + d_1 \beta + e_1 \alpha' + f_1 \beta' - A'_x}{c_1 + d_1 - (e_1 + f_1)} = \frac{A' - A'_x}{c_1 + d_1 - e_1 - f_1}$$

Diese Gleichung vereinfacht sich häufig mehr oder weniger, entweder dadurch, dass einige der Mengen α α' β β' oder einige der Koeffizienten c_1 d_1 e_1 f_1 verschwinden. So ist häufig $\beta - \beta' = 0$, und zuweilen ist nur einer der vier Stoffe mit der fraglichen Eigenschaft (z. B. einer bestimmten Farbe) begabt, so dass drei der Koeffizienten verschwinden.

4. **Der kritische Fall.** Die Methode verliert indessen ihre Anwendbarkeit in einem Falle, welcher leider sehr häufig zutrifft. Derselbe ist durch die Beziehung der Koeffizienten $c_1 + d_1 = e_1 + f_1$ oder $c_1 + d_1 - e_1 - f_1 = 0$ charakterisiert. Alsdann wird der Nenner des Bruches $x = \frac{A' - A'_x}{c_1 + d_1 - e_1 - f_1}$ gleich Null, und da $A' - A'_x = x (c_1 +$

$d_1 - e_1 - f_1$), so wird auch $A' - A'_x = 0$. Dadurch erhält der Ausdruck für x die unbestimmte Form $x = \frac{0}{0}$; die Eigenschaft A′ behält für jeden Wert von x ihre Grösse bei, indem $A' = A'_x$ ist, und x wird unbestimmbar.

Dieser kritische Fall tritt fast immer ein, wenn M, N, M′ und N′ binär zusammengesetzte analoge Stoffe, wie Neutralsalze, Ester und dergleichen sind. Für viele Eigenschaften derartiger Stoffe sind in dem vielgebrauchten Schema

$$\begin{array}{cccc} f(a+b) & f(a+b') & f(a+b'') & .. \\ f(a'+b) & f(a'+b') & f(a'+b'') & .. \\ f(a''+a) & f(a''+b') & f(a''+b'') & .. \\ . & . & . & .. \end{array}$$

wo a a′ ... und b b′ ... die entsprechenden Bestandteile und f(a + b) ... die Eigenschaften der fraglichen Verbindungen sind, die horizontalen und vertikalen Differenzen konstant, (I, 290; 312; 389; 439; II, 16). Es ist also z. B. $f(a+b) - f(a+b') = f(a'+b) - f(a'+b')$. Da die Stoffe M und N sich durch Wechselwirkung in M′ und N′ umsetzen können, so haben die Koeffizienten folgende Werte: $c_1 = f(a+b)$, $d_1 = f(a'+b')$, $e_1 = f(a+b')$ und $f_1 = f(a'+b)$. Die eben festgestellte Beziehung giebt daher $c_1 - e_1 = f_1 - d_1$ oder $c_1 + d_1 - e_1 - f_1 = 0$, welches die Bedingung des kritischen Falles ist.

Es bedarf nicht einmal dieses algebraischen Nachweises, um die Unbrauchbarkeit der Methode unter den angegebenen Bedingungen einzusehen. Die Bedeutung des stöchiometrischen Gesetzes der konstanten Differenzen der Eigenschaften analoger Verbindungen ist darin erkannt worden (I, 389), dass diese Eigenschaften nur von der Natur der Bestandteile, nicht aber von ihrer Anordnung abhängen. Ist aber die Anordnung der Bestandteile ohne Einfluss auf die Eigenschaft, so kann aus der Messung der letzteren offenbar kein Schluss auf die Anordnung gezogen werden.

Diese Erfahrung hat K. Hofmann[1]) gemacht, als er durch Messung der spezifischen Gewichte und Brechungskoeffizienten die etwaige Umsetzung von Kaliumsulfat mit Chlornatrium bestimmen wollte, denn die Dichten und Brechungskoeffizienten für bestimmte Lösungen dieser Salze ergaben dieselben Summen, wie die äquivalenter Lösungen von Natriumsulfat und Chlorkalium. Dagegen erhält man Resultate, wenn man Neu-

[1]) Pogg. 133, 575. 1868.

tralsalze mit Säuren oder Basen kombiniert, freilich nicht in allen Fällen, da sehr ähnliche Säuren oder Basen, wie z. B. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, oder Kali, Natron und Lithion gleichfalls unter das obige Schema fallen.

5. **Beispiele.** Der erste Autor, welcher physikalische Methoden auf Affinitätsprobleme in systematischer Weise angewendet hat, ist Gladstone, über dessen Arbeiten bereits früher Bericht erstattet worden ist (S. 578). Aus diesen Forschungen ist bereits die grosse Mannigfaltigkeit erkennbar, welche die physikalischen Methoden je nach Umständen annehmen können. Neben der mit Vorliebe benutzten Änderung der Farbe sind noch die der Fluorescenz, der Zirkularpolarisation, sowie Diffusionserscheinungen von ihm für den gleichen Zweck in Anwendung gebracht worden. Doch ist die quantitative Ausbildung des Messverfahrens nur teilweise durchgeführt, denn da der Autor keine Theorie der von ihm untersuchten Erscheinungen besass, so knüpfte sich noch kein wesentliches Interesse daran.

In ausgebildeter Form findet sich ein Beispiel der Anwendung physikalischer Methoden zunächst bei J. Thomsen, welcher die Wärmetönung bei der Neutralisation der Säuren dazu benutzte. Ich habe bereits die Anwendung des Verfahrens an einer früheren Stelle (S. 651) auseinandergesetzt; hier bleibt nur die Theorie desselben im Anschluss an die eben gegebenen allgemeinen Formeln darzustellen.

Die Koeffizienten c_1 d_1 e_1 f_1 haben hier die Bedeutung von Energiegrössen, deren Änderungen die Form von Wärmetönungen annehmen. Da die Energie der Menge des Stoffes proportional ist, fallen die höheren Glieder der Interpolationsformel (S. 754) von vornherein fort, und die einfache Gleichung ist keine blosse Annäherung, sondern streng gültig.

Bedeutet also z. B. c_1 d_1 e_1 f_1 folgeweise die Energie von einem Äquivalent Natriumnitrat, Essigsäure, Natriumacetat und Salpetersäure, so bedeutet in der Gleichung

$$x = \frac{A' - A'_x}{c_1 + d_1 - e_1 - f_1}$$

die Differenz $A' - A'_x$ die Energie des Anfangszustandes minus der Energie des Gleichgewichtszustandes, also die Wärmetönung, welche durch den chemischen Prozess hervorgebracht wird. Der Nenner ist der Energieunterschied von Natriumnitrat plus Essigsäure, vermindert um Natriumacetat plus Salpetersäure, d. h. die Wärmetönung, welche erfolgen würde, wenn die beiden erstgenannten Stoffe vollständig in die zweitgenannten übergingen. Zu diesem Vorgang ist erforderlich, die Salpetersäure vom Natron zu trennen, und dieses mit der Essigsäure

zu vereinigen; die fragliche Wärmetönung ist somit nichts als der Unterschied der Neutralisationswärmen. Nennt man diese W_1 und W_2, und nennt die Reaktionswärme Q, so erhält der Wert von x die Form

$$x = \frac{Q}{W_1 - W_2}.$$

Die Grössen W_1, W_2 und Q bestimmt man einzeln für sich; drei Versuche sind somit erforderlich und ausreichend, um ein derartiges Teilungsverhältnis zu bestimmen. Wenn $W_1 = W_2$ ist, so tritt der kritische Fall ein, und es ist unmöglich, die Teilung zu bestimmen. Die Methode gilt daher nur für solche Säuren, deren Neutralisationswärmen verschieden sind, und ist um so genauer, je grösser der Unterschied W_1 und W_2 ausfällt.

Bei der Ableitung ist stillschweigend die Voraussetzung gemacht, dass ausser der Energieänderung durch die Umsetzung der Salze keine andere stattfindet. In dem erwähnten Falle trifft das zu, doch wurde schon früher die analoge Reaktion zwischen Natriumsulfat und Salpetersäure besprochen, wo die entstandene Schwefelsäure auf das unzersetzt gebliebene Sulfat unter Wärmebindung einwirkt. In solchen Fällen müssen die Nebenreaktionen in ihrer Abhängigkeit von den relativen Mengen durch besondere Versuche ermittelt werden, und von der beobachteten Wärmetönung Q muss die von den Nebenreaktionen herrührende q abgezogen werden, um den Wert zu erhalten, welcher dem Zersetzungsvorgang für sich entspricht. Die Gleichung geht alsdann über in

$$x = \frac{Q - q}{W_1 - W_2}.$$

Es ist bereits früher (S. 651) angedeutet worden, wie man bei der Berechnung zu verfahren hat, wenn, wie das fast immer eintritt, q eine Funktion von x ist. Am zweckmässigsten ist es, für einige Werte von x, welche man willkürlich in der Nähe des mutmasslichen wahren Wertes annimmt, das zugehörige Q nach $Q = x(W_1 - W_2) + q$ zu berechnen. Man kann mit geringer Mühe zwei x-Werte finden, deren zugehörige Q den beobachteten Wert der Wärmetönung so nahe einschliessen, dass eine geradlinige Interpolation statthaft ist.

6. **Anwendung bei unlöslichen Basen.** Die Ermittelung der Neutralisationswärme wird erschwert, wenn die zu untersuchenden Basen nicht löslich sind. Da indessen zur Bestimmung der Teilungsverhältnisse nicht die Neutralisationswärmen selbst, sondern nur ihre Differenzen

bekannt sein müssen, so kann man die direkte Bestimmung mit Hilfe des folgenden Theorems umgehen.

Der Unterschied der Neutralisationswärmen zweier Säuren A_1 und A_2 mit derselben Basis B ist gleich dem Unterschiede der Reaktionswärmen bei der Einwirkung der Säure A_1 auf das Salz A_2 B und der Säure A_2 auf das Salz A_1 B.

Der Satz lässt sich leicht mittelst der entsprechenden Energiegleichungen beweisen. Bei der Einwirkung von A_1 auf A_2 B entstehe ξA_2 und ebensoviel A_1 B; dann hat die entsprechende Wärmetönung Q_1 den Wert

$$A_1 + A_2 B = (1 - \xi) A_1 + (1 - \xi) A_2 B + \xi A_2 + \xi A_1 B + Q_1.$$

Bei der umgekehrten Einwirkung wird derselbe Endzustand erreicht, weil dieselben Bestandteile in denselben Verhältnissen zugegen sind; die Energiegleichung ist daher

$$A_2 + A_1 B = \xi A_2 + \xi A_1 B + (1 - \xi) A_1 + (1 - \xi) A_2 B + Q_2$$

und subtrahiert man, so folgt

$$A_1 + A_2 B - A_2 - A_1 B = Q_1 - Q_2.$$

Andererseits sind die Neutralisationswärmen W_1 und W_2 gegeben durch

$$A_1 + B = A_1 B + W_1$$
$$A_2 + B = A_2 B + W_2.$$

Subtrahiert man wieder, so folgt

$$A_1 - A_2 - A_1 B + A_2 B = W_1 - W_2$$

und durch Vergleich mit der obigen Differenz

$$Q_1 - Q_2 = W_1 - W_2,$$

was zu beweisen war.

Die Formel gilt in gleicher Weise, ob Nebenreaktionen vorhanden sind oder nicht, da dieselben die rechten Seiten der beiden Gleichungen für Q_1 und Q_2, welche identisch sind, in völlig gleicher Weise beeinflussen, und sich daher beim Subtrahieren herausheben.

Thomsen hat durch eigene Versuche an löslichen Basen nachgewiesen, dass die direkt bestimmten Differenzen mit den indirekt gemessenen übereinstimmen. Dies Ergebnis rechtfertigt die oben gemachte Voraussetzung, dass bei den beiden entgegengesetzten Reaktionen derselbe Endzustand thatsächlich erreicht wird.

7. **Die volumchemische Methode.** Ein Verfahren von ähnlichem Umfang der Anwendbarkeit wie das thermochemische, aber viel leichter

und bequemer in der Ausführung, ist die auf der Bestimmung des spezifischen Gewichts beruhende volumchemische Methode. Die Anwendung des letzteren zur Quantitätsbestimmung gelöster Stoffe reicht in das Altertum zurück, und nimmt bis heute einen wichtigen Platz in der Technik und Wissenschaft ein. Deshalb ist es immerhin auffällig, dass die Benutzung dieser Eigenschaft zur Ermittelung der Anordnung der Stoffe in homogenen Lösungen so lange hat auf sich warten lassen. Die ersten Versuche hierüber sind von Tissier[1]) ausgeführt worden. Derselbe fand, dass bei solchen Vorgängen in wässeriger Lösung, bei welchen Wasser gebildet wird, wie z. B. bei der Reaktion $NaOH + HCl = NaCl + H^2O$, das Volum sich vergrössert, während dort, wo Wasser gebunden wird, eine Volumverminderung eintritt, wie z. B. bei der Inversion des Rohrzuckers, $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6$. Indem er diesen Satz als allgemein ansieht, schliesst er umgekehrt, dass die Chlorverbindungen der Metalle als solche und nicht als chlorwasserstoffsaure Oxyde gelöst sind. Er hat ferner die Volumänderung bei der Einwirkung von Säuren auf Neutralsalze untersucht, und aus der Grösse derselben geschlossen, dass meist eine Teilung der Basis zwischen beiden Säuren eintritt. Der Schluss aus dem Fehlen einer Volumänderung bei der Wechselwirkung von Neutralsalzen auf das Ausbleiben einer Zersetzung ist falsch, da hierbei die Volumänderungen sich gegenseitig aufheben, wenn auch thatsächlich Umsetzungen eintreten.

Über meine Versuche, mit Hilfe der Dichtigkeitsmethode das Massenwirkungsgesetz zu prüfen, habe ich bereits berichtet (S. 654). Bei der weiteren Ausbildung des Verfahrens habe ich statt der Betrachtung der spezifischen Gewichte die der spezifischen Volume eingeführt, da sich auf diese Weise neben einer prinzipiellen Klärung und Sicherung der Methode auch eine bequemere Anschauung ergab.[2])

Ist d das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit, so ist $\frac{1}{d}$ ihr spezifisches Volum, d. h. das Volum, welches von der Gewichtseinheit eingenommen wird. Multipliziert man dieses mit dem Gewicht der Lösung, welches eine Gramm-Molekel des betrachteten Stoffes enthält, so erhält man das Molekularvolum der Lösung. Bringt man verschiedene Lösungen, welche chemisch auf einander einwirken können, zusammen, und lässt den Vorgang erfolgen, so zeigt sich das Molekularvolum der gemischten Lösungen verschieden von der Summe der Volume der Komponenten.

Es sind bereits bei früherer Gelegenheit (I, 388) die Änderungen

---

[1]) J. B. 1859, 45 aus Just. 1859, 58.

[2]) J. pr. Ch. (2) 18, 353. 1878.

des Molekularvolums durch den Neutralisationsvorgang mitgeteilt worden. Die Zahlen sind viel mannigfaltiger, als die entsprechenden Neutralisationswärmen, so dass der kritische Fall, in welchem die Methode keine Resultate giebt, viel seltener als bei der thermochemischen Methode eintrifft.

Das Prinzip der Methode ist von dem der thermochemischen nicht verschieden und es gilt dieselbe Formel

$$x = \frac{Q}{W_1 - W_2},$$

wo nur die Grössen eine entsprechend geänderte Bedeutung gewinnen. W_1 und W_2 sind nicht mehr die Neutralisationswärmen, sondern die Volumänderungen bei der Neutralisation, und Q ist die Volumänderung, welche bei der Einwirkung der einen Säure auf das Neutralsalz der anderen stattfindet. Sind Nebenreaktionen vorhanden, so gilt die korrigierte Formel

$$x = \frac{Q - q}{W_1 - W_2},$$

wo q die Volumänderung der Nebenreaktionen bedeutet.

Die technische Ausführung der Versuche ist unter Anwendung des Sprengelschen Pyknometers, namentlich in der von mir modifizierten Form (I, 261) leicht bis zu einem hohen Grade der Genauigkeit zu bringen. Das Verfahren ist das der gewöhnlichen Dichtebestimmungen; man hat sorgfältig die Temperatur konstant zu halten und erreicht dann leicht eine Genauigkeit von einigen Einheiten der fünften Dezimale, wenn man Pyknometer von 20 bis 30 g Inhalt verwendet. Die Lösungen benutzt man von genau bekanntem Gehalt. Ich hatte sie so hergestellt, dass ein Gramm-Äquivalent jeder Säure oder Basis in einem Kilogramm der Lösung enthalten war, wodurch die Umrechnung der spezifischen Volume auf Molekularvolume besonders einfach wird. Doch kann man auch die Lösungen einer bestimmten Formel entsprechend herstellen, wie das Thomsen bei seinen thermochemischen Versuchen zu thun pflegt; die von mir benutzten Lösungen entsprechen den Zusammensetzungen von der ungefähren Formel $HCl + 54H^2O$ oder $H^2SO^4 + 106H^2O$.

So wurde z. B. das spezifische Volum einer Kalilösung, welche KOH = 56·1 g in einem Kilogramm enthielt, gleich 0·950668 gefunden, das einer entsprechenden Salpetersäurelösung gleich 0·966623; die Molekularvolume sind 950·668 und 966·623 Cc. Als gleiche Gewichte beider Lösungen gemischt wurden, ergab sich das spezifische Volum der erhaltenen Salpeterlösung zu 0·968669; das Molekularvolum (dem ein

Gewicht von 2000 g entspricht) beträgt daher 1937·338 Cc, während die Summe der Molekularvolume von Säure und Basis nur 1917·291 Cc ausmacht. Somit ist bei der Neutralisation eine Ausdehnung um 20·047 Cc eingetreten.

Für den Fall unlöslicher Basen gilt ein Theorem, welches mit dem entsprechenden thermochemischen Satz völlig gleichlautet, wenn man Wärmetönung durch Volumänderung ersetzt. Auch der Beweis ist derselbe, da sich Volume ebenso wie Energiegrössen addieren und subtrahieren lassen. Da man bei der Anwendung der entsprechenden Methode mit weniger Versuchen ausreicht, als bei der direkten Bestimmung der Neutralisations-Volumänderung, so hat man Grund, dies Verfahren in allen Fällen vorzuziehen.

Dieselbe Differenz lässt sich endlich noch nach einer Methode ermitteln, für welche es in der Thermochemie kein Analogon giebt, weil man von Energiegrössen nicht, wie von Volumen, die absoluten Werte bestimmen kann. Der Satz lautet:

Subtrahiert man von den Molekularvolumen der beiden Salzlösungen die Molekularvolume der beiden Säuren, so ist der Unterschied der Reste gleich dem gesuchten Unterschiede der Volumänderungen bei der Neutralisation.

Bezeichnet man das Volum der Lösungen der Salze mit $(A_1 B)$ und $(A_2 B)$, die Volume der Säurelösungen mit (A_1) und (A_2) und das unbekannte Volum der (hypothetisch oder wirklich) gelösten Basis mit (B), so ist

$$(A_1 B) = (A_1) + (B) + W_1$$
$$(A_2 B) = (A_2) + (B) + W_2,$$

wo W_1 und W_2 die Volumänderung durch die Neutralisation bezeichnen, indem das Volum der Salzlösung offenbar gleich der Summe der Volume der Säure- und der Basislösung ist, vermehrt um die bei der Neutralisation eintretende Volumänderung.[1]) Subtrahiert man, so folgt

$$(A_1 B) - A_1 - \{(A_2 B) - A_2\} = W_1 - W_2,$$

wodurch der obige Satz bewiesen ist.

Für die Ausführung von Teilungsversuchen ist der Satz von geringem Belang, da man ohnedies das Volum der gemengten, beide Säuren enthaltenden Lösung bestimmen muss, also nichts erspart. Dagegen ist die Relation insofern wichtig, als sie die Genauigkeit in der

[1]) Es ist dabei vorausgesetzt, dass in der Salzlösung genau soviel Wasser ist, als in der Säure- und der Basislösung zusammen.

Zusammensetzung der Lösungen zu beurteilen gestattet, indem sonst die nach beiden Methoden ermittelten Differenzen nicht übereinstimmen.

8. **Beispiel.** Um von der Anwendung dieser Sätze ein Beispiel zu geben, teile ich meine Messungen über die relative Affinität von Salpetersäure und Schwefelsäure gegen Kupferoxyd mit. Es wurden nachstehende Molekularvolume gefunden

1.	$Cu N^2 O^6$	3847·4
2.	$Cu SO^4$	3840·3
3.	$H^2 N^2 O^6$	1933·2
4.	$H^2 S O^4$	1936·8
5.	CuN^2O^6, H^2SO^4	5780·8
6.	$CuSO^4, H^2N^2O^6$	5781·3

Aus der Gleichheit von 5 und 6 geht zunächst hervor, dass erstens die Lösungen richtigen Gehalt haben, und dass zweitens die schliessliche Anordnung in beiden dieselbe ist, unabhängig von der ursprünglichen Anordnung. Für die Werte Q_1 und Q_2 hat man die Summe $2 + 3$ von 6, resp. $1 + 4$ von 5 abzuziehen und erhält $Q_1 = 7 \cdot 8$ und $Q_2 = -3 \cdot 4$; die Differenz ist $Q_1 - Q_2 = 11 \cdot 2$. Nach dem zweiten Satze muss derselbe Wert sich aus $(1-3) - (2-4)$ ergeben; man findet 10·7, in genügender Übereinstimmung.

Von Nebenwirkungen ist die der Schwefelsäure auf das Sulfat zu beachten; die der Salpetersäure auf das Nitrat ist sehr gering; die Summe derselben beträgt 1·2 [1]). Somit haben wir

$$\xi = \frac{7 \cdot 8 - 1 \cdot 2}{11 \cdot 2} = 0 \cdot 59$$

d. h. Salpetersäure zerlegt Kupfersulfat so, dass sie 59 Prozent der Kupfermenge bekommt, während der Schwefelsäure 41 Prozent verbleiben.

9. **Erweiterung der Methode.** Das volumchemische Verfahren lässt sich leicht auf höhere und niedere Temperaturen ausdehnen, was bei dem thermochemischen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man braucht nur die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten, deren Volume man zu vergleichen hat, mit Hilfe eines Dilatometers zu bestimmen, um für jede andere Temperatur das Material zu gewinnen, welches die Teilung der Base zwischen den Säuren zu berechnen gestattet. Über die Ausführung von Ausdehnungsbestimmungen finden

---

[1]) Um Raum zu sparen unterdrücke ich die ausführlichen Zahlen für die Nebenreaktionen, sowie die Einzelheiten der Annäherungsrechnung.

sich die hauptsächlichsten Angaben an einer früheren Stelle (I, 263), auf die verwiesen werden mag. Nur soll noch erwähnt werden, dass es zweckmässig ist, die Beobachtungen auf einige bestimmte Temperaturen zu beziehen, indem man entweder dieselben mittelst eines Thermostats konstant erhält, oder einige Beobachtungen in nächster Nähe, sowohl ober- wie unterhalb ausführt, und die erhaltenen Zahlen auf die beabsichtigte Temperatur interpolirt. Man erspart sich durch dies Verfahren die lästige Berechnung von Interpolationsformeln, welche, abgesehen von dem Zeitaufwand, welchen sie erfordern, stets die Genauigkeit der Ergebnisse beeinträchtigen. Ein Beispiel der Anwendung dieses Verfahrens habe ich 1877 mitgeteilt.[1] Die speziellen Ergebnisse dieser Versuche werden an einem anderen Orte besprochen werden. Es soll nur noch hervorgehoben werden, dass die Genauigkeit derartiger Versuche die gleiche ist, welche sich mit Sprengelschen Pyknometern erzielen lässt: einige Einheiten der fünften Dezimale.

10. **Optische Methoden.** Aus den Auseinandersetzungen über die stöchiometrischen Gesetze des Lichtbrechungsvermögens (I, 430) ging hervor, dass das spezifische Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$, wo n der Brechungskoeffizient und d die Dichte ist, nur, oder fast nur von der chemischen Natur eines Stoffes, nicht aber von der Anordnung seiner Bestandteile abhängig ist. Da nun soeben gezeigt worden ist, dass das spezifische Gewicht von Lösungen zur Ermittelung der Anordnung in denselben angewandt werden kann, so folgt, dass der damit proportionale, um Eins verminderte Brechungskoeffizient die gleiche Anwendbarkeit haben muss.

In der That ist diese Methode physikalischer Analyse schon von Steinheil (S. 754) benutzt worden und K. Hofmann hat ebenso wie bei der Dichte darauf verzichten müssen, mit Hilfe der Brechungskoeffizienten die Wechselwirkung zweier Neutralsalze zu erforschen, weil hier wie dort der kritische Fall eintritt. Dagegen lässt sich das Verfahren sehr gut verwerten, um die Teilung einer Basis zwischen zwei Säuren zu bestimmen[2], wobei sich der Voraussicht gemäss ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den Volumänderungen ergeben haben.

Was die Methodik derartiger Messungen anlangt, so lassen sich Bestimmungen von Brechungskoeffizienten mit Hilfe des Spektrometers leicht mit grosser Genauigkeit ausführen; die wesentlichste Fehlerquelle

---

[1] J. pr. Ch. (2) 16, 408. 1877.
[2] Ostwald, J. pr. Ch. (2) 18, 342. 1878.

dabei ist die Schwierigkeit, eine bestimmte und konstante Temperatur zu erhalten. Die Berechnung der Versuche kann in der Weise geschehen, dass man die Unterschiede der beobachteten Brechungskoeffizienten gegen den des Wassers als veränderlich betrachtet, und, um z. B. den Einfluss des Neutralisationsvorganges zu erkennen, mit der Summe dieser Unterschiede bei der Säure und der Basis den doppelten Unterschied bei der erhaltenen Salzlösung vergleicht. Einfacher und zu demselben Ziele führend ist es aber, die Rechnung mit den Brechungskoeffizienten selbst auszuführen. So lange man diese als Verhältnis zweier Sinus betrachtet, hat eine derartige Rechnung allerdings keinen Sinn. Betrachtet man dagegen den Brechungskoeffizienten als den numerischen Wert der Zeit, welche das Licht zum Durcheilen einer bestimmten Strecke in der untersuchten Flüssigkeit braucht, wenn die zum Durcheilen einer gleichen Strecke im leeren Raum (oder in normaler Luft) erforderliche Zeit gleich Eins gesetzt wird, so giebt es einen verständlichen Sinn, wenn man die Zeiten addiert, welche der Strahl braucht, um nacheinander die getrennten Lösungen der Säure und der Basis zu durcheilen, und damit die Zeit vergleicht, welche erforderlich ist, wenn Säure und Basis nicht mehr räumlich getrennt, sondern chemisch verbunden sich ihm in den Weg stellen.

Diese Betrachtungsweise, welche von dem Gange des Lichtes durch gleiche Strecken ausgeht, erfordert, dass in gleichen Volumen der verschiedenen Lösungen äquivalente Mengen der verschiedenen Stoffe vorhanden seien; die Lösungen müssen also wie bei der Massanalyse beschaffen sein. Bei der Benutzung gewichtsäquivalenter Lösungen wären eher die Reciproken der Brechungskoeffizienten am Platze.

Es wurde, um ein Beispiel anzuführen, der Brechungskoeffizient normaler Kalilösung gleich 1·34357, der normaler Salpetersäure gleich 1·34076 gefunden. Als beide zu gleichen Volumen miteinander vereinigt wurden, hatte die entstandene Salpeterlösung den Brechungskoeffizienten 1·33768. Wir haben also

Kali	=	1·34357
Salpetersäure	=	1·34076
Summa		2·68433
2 × 1·33768	=	2·67536
Differenz	=	0·00897.

Die Zahl 0·00897 ist für die Verbindung von Salpetersäure und Kali ebenso charakteristisch, wie die Neutralisationswärme oder die Volum-

änderung, und hat man bei zwei Säuren verschiedene Werte gefunden, so kann man ebenso wie früher die Teilung einer Base in Gegenwart derselben ermitteln. Auch die anzuwendenden Formeln bleiben unverändert dieselben.

Die optische Methode hat gegenüber der volumchemischen den Vorzug, dass sie mit sehr geringen Substanzmengen angewendet werden kann; wenige Kubikcentimeter genügen, um eine Bestimmung auszuführen. Dagegen steht sie derselben an Genauigkeit nach, denn obwohl die Bestimmung der Brechungskoeffizienten selbst mit grosser Schärfe sich ausführen lässt, sind die Änderungen derselben, um welche es sich hier handelt, so gering, dass die Versuchsfehler bei der Benutzung eines Spektrometers, welches Winkel auf ± 5 Sekunden abzulesen gestattet, noch etwa fünfmal grösser sind, als die der volumchemischen Methode. Doch lässt sich die Ermittelung der fraglichen Unterschiede wohl bedeutend vereinfachen, und dadurch genauer machen, wenn man nach einer von Steinheil zuerst vorgeschlagenen Idee die Vorrichtung benutzt, welche in Fig. 44 in horizontalem Durchschnitt angegeben ist. A B ist ein cylindrisches oder prismatisches Glasrohr, das an den Enden durch planparallele Glasplatten geschlossen, und durch eine dritte planparallele Platte in zwei prismatische Kompartimente A und B geteilt ist. C ist ein Kollimator, F ein auf Unendlich eingestelltes Fernrohr. Man stellt, nachdem man beide Kompartimente mit einer und derselben Flüssigkeit, z. B. Wasser gefüllt hat, den Apparat so auf, dass die optische Axe des Fernrohrs ihn senkrecht durchtritt, und bringt das Spaltbild mit dem Fadenkreuz zur Deckung. Ersetzt man jetzt die Flüssigkeit in einem der Kompartimente durch eine andere, so wird der Spalt gegen das Fadenkreuz verschoben erscheinen. Man misst die Abweichung mittelst eines Okularmikrometers[1]) und hat in derselben ein Maass für die optischen Eigenschaften der Flüssigkeit, welches man an Stelle des Brechungskoeffizienten in die obigen Rechnungen einführen kann.

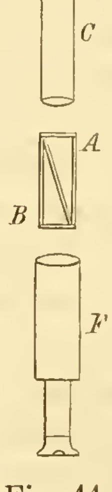


Fig. 44.

Die grössere Genauigkeit dieses Verfahrens gegenüber der prismatischen Methode liegt besonders darin, dass die Temperaturfehler bedeutend herabgemindert werden, weil sie die beiden sich kompensierenden

[1]) Statt des Okularmikrometers lässt sich eine im Brennpunkt des Kollimators angebrachte Glasteilung benutzen.

Flüssigkeitsprismen stets sehr nahe in gleicher Weise treffen. Ferner fallen die Ablenkungen weit grösser aus, als die Unterschiede derselben nach der gewöhnlichen Methode, wie eine annähernde Rechnung leicht zeigt. Der Apparat funktioniert um so empfindlicher, je grösser der Winkel zwischen den Deckplatten und der schrägen Scheidewand ist.

11. **Colorimetrische Methoden.** Gladstones Untersuchungen über Massenwirkungen sind (S. 578) hauptsächlich unter Anwendung von Farbenerscheinungen in homogenen Lösungen ausgeführt worden, und zwar haben dieselben nicht nur zu Schätzungen, sondern zu exakten Quantitätsbestimmungen gedient. Leider ist mir das Original seiner Arbeiten nicht zugänglich, und in den mir zu Gebote stehenden Auszügen finde ich keine Angaben über die benutzten Methoden.

Von späteren Autoren hat A. Müller[1]) sich einer colorimetrischen Methode bedient, um die Zersetzung des rotbraunen Ferriacetats durch Salzsäure oder Schwefelsäure zu studieren, indem er aus der nach erfolgter Einwirkung bleibenden Intensität der Färbung einen Schluss auf die noch vorhandene Menge des Acetats zog.

Dies Verfahren gehört unter den S. 756 angedeuteten einfachen Fall, wo die betrachtete Eigenschaft nur an einem Bestandteil des Gemenges vertreten ist, und die Menge derselben einfach der Intensität der Eigenschaft proportional gesetzt werden kann.

Die Intensität der Farbe kann entweder so gemessen werden, dass die Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit so lange vergrössert oder verkleinert wird, bis die Intensität ihrer Farbe mit der einer konstanten Vergleichsflüssigkeit in konstanter Schicht übereinkommt, oder man kann, wie A. Müller that, die gegebene Farbe durch eine komplementäre kompensieren, und aus der Dicke der Kompensationsschicht auf die Intensität der Färbung des Versuchsobjekts schliessen. Beide Methoden gewähren indessen nur Annäherungen und lassen dort im Stich, wo bei wechselnder Verdünnung auch der Farbton wechselt. Als eigentliche wissenschaftliche Messmethoden kann man sie daher kaum gelten lassen; dieses Prädikat verdient erst das zunächst zu besprechende Verfahren.

12. **Photometrische Methode.** Der Anteil des Lichtes, welcher durch einen farbigen Körper von der auffallenden Menge absorbiert wird, zeigt mit der Dicke und Konzentration nur dann einen einfachen Zusammenhang, wenn das Licht homogen ist. In allen anderen Fällen, namentlich bei der Anwendung von Sonnen- oder Lampenlicht sind die Beziehungen äusserst verwickelt. Es bedeutet daher einen wesentlichen

[1]) Pogg. Erg. 6, 123. 1873.

und prinzipiellen Fortschritt, dass K. Vierordt[1]) zum Zweck der photometrischen Analyse zunächst das einfallende Licht spektral zerlegte, und das Verhältnis zwischen einfallendem und durchgehendem Licht für jedes Gebiet des Spektrums besonders bestimmte.

Der von Vierordt angegebene Apparat ist ein gewöhnlicher Spektralapparat von etwas grossem Kaliber, dessen Kollimatorspalt so verändert ist, dass die bewegliche Schneide desselben in zwei Hälften geteilt ist, von denen jede für sich durch eine Mikrometerschraube unabhängige Bewegung hat. Dadurch wird das Spektrum in zwei angrenzende und parallele Teile zerlegt, deren Lichtstärke einzeln und unabhängig beliebig verändert werden kann. Wird nun vor die eine Hälfte des Spaltes ein lichtabsorbierender Körper gebracht, z. B. eine farbige Glasplatte, so erscheint das Absorptionsspektrum derselben neben dem unveränderten Spektrum. Blendet man durch zwei im Okularteile des Beobachtungsfernrohrs befindliche Schieber das Spektrum bis auf irgend einen bestimmten Streifen ab, so kann man durch Vergrösserung oder Verkleinerung einer Spalthälfte die Lichtstärke beiderseits gleich machen. Das umgekehrte Verhältnis beider Spaltenbreiten giebt alsdann das Verhältnis zwischen auffallendem und durchgehendem Licht an.

Ist die Intensität des auffallenden Lichtes verschieden, so ist die des durch irgend ein Mittel gegangenen Lichtes proportional jener, so dass das Verhältnis dasselbe bleibt. Daraus folgt die Differentialgleichung

$$\frac{dJ}{dz} = -kJ,$$

wo J die Intensität, z die Schichtdicke und k ein Koeffizient ist (vgl. 422 u. ff.). Integriert man über die Dicke z, und nennt die Lichtintensität für $z = 0$, d. h. die Intensität des auffallenden Lichtes, J_0, so folgt

$$J = J_0 \, l^{-kz}$$

oder beim Übergang auf die Basis 10

$$J = J_0 \, 10^{-0.4243\,kz}$$

oder $$\log. J = \log. J_0 - 0{\cdot}4243\,kz.$$

Setzt man $z = 1$, und $0{\cdot}4243\,k = a$, so folgt die Definition des Koeffizienten a

$$a = \log. \frac{J_0}{J}.$$

[1]) Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren. Tübingen 1873.

Der Extinctionskoeffizient a ist also der Logarithmus des Verhältnisses zwischen auffallendem und durchgehendem Licht, wenn die Schichtdicke gleich Eins (1 cm) ist.

Ist der Extinctionskoeffizient für eine bestimmte Wellenlänge einmal bestimmt, so erhält man für jede beliebige Schichtdicke

$$a\,z = \log. \frac{J_0}{J} \text{ und } z = \frac{1}{a} \log. \frac{J_0}{J}.$$

Die Bedeutung dieser Gleichung geht weiter, als auf die Bestimmung der Schichtdicke. Wie zuerst von Beer[1]) gezeigt wurde, wirkt bei der Lösung eines färbenden Stoffes in einer farblosen Flüssigkeit die Änderung der Konzentration (d. h. der Stoffmenge in der Volumeinheit) ebenso wie die Änderung der Schichtdicke. Somit kann z in der obigen Gleichung ebenfalls die Konzentration bezeichnen und man kann aus dem gemessenen Absorptionsverhältnis $J_0 : J$, wenn a für die Konzentrationseinheit durch vorgängige Messungen bekannt war, die Konzentration z berechnen.

Sind mehrere absorbierende Stoffe zugegen, so addieren sich die Extinctionskoeffizienten. Man kann dann die einzelnen Konzentrationen berechnen, wenn man die Absorption in zwei verschiedenen Spektralbezirken misst. In den Fällen, welche hier in Betracht kommen, existieren indessen meistenteils bestimmte Beziehungen zwischen den Mengen der verschiedenen Stoffe, welche dies Hilfsmittel entbehrlich machen.

Über die Ausführung photometrischer Bestimmungen muss das angeführte Buch von Vierordt, sowie einige weitere Abhandlungen desselben Verfassers[2]) nachgesehen werden. Den Nachteil, dass bei einseitiger Verbreiterung der einen Spalthälfte der Farbton des Spektralfeldes sich ändert, hat G. Krüss durch Anwendung von symmetrisch beweglichen Spalten zu vermindern gesucht, während Glan und Hüfner statt der Breitenänderung des Spaltes die Änderung der Lichtintensität durch Anbringung von Polarisationsvorrichtungen erzielen. Vierordt selbst war der Schwierigkeit durch Verwendung von Rauchgläsern begegnet, mittelst welcher man zunächst eine annähernde Gleichheit herstellt, die alsdann durch geringe Änderungen der Spaltweite vollkommen gemacht wird.

---

[1]) Pogg. 86, 78. 1852.

[2]) Die quantitative Spektralanalyse, Tübingen 1876 und Wied. Ann.

13. **Anwendung.** Das einzige mir bekannte Beispiel der Anwendung des photometrischen Verfahrens auf Affinitätsprobleme ist eine Arbeit von H. Settegast[1]) über die Zersetzung des neutralen Kaliumchromates durch hinzugesetzte Säuren. Leider war das Versuchsobjekt nicht glücklich gewählt, denn da die Parachromate fast genau dieselben Absorptionsverhältnisse haben, wie freie Chromsäure, so konnte nur konstatiert werden, dass das neutrale Salz durch Säurezusatz in das Parachromat überging; ob aber und wie weit auch aus diesem Chromsäure durch andere Säuren frei gemacht wird, entzog sich der Messung.

Es fand sich, dass der Übergang in Parachromat durch Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Weinsäure proportional der Menge der hinzugesetzten Säure erfolgt. Dies Ergebnis war im Voraus zu vermuten, da das Kali im neutralen Chromat so schwach gebunden ist, dass es rotes Lakmuspapier intensiv bläut; man kann sogar, wie bekannt, die Hälfte desselben alkalimetrisch titrieren, da das Parachromat völlig neutral reagiert.

Nur die Kohlensäure hat eine Affinität von der Grössenordnung der Chromsäure; bei Einwirkung eines Stromes gasförmiger Kohlensäure auf eine Lösung, welche $K^2 Cr O^4$ in 10 l. enthielt, wurden $^3/_4$ des neutralen Salzes in Parachromat übergeführt.

14. **Anwendung der Drehung der Polarisationsebene.** Auch diese Methode ist, wie schon erwähnt wurde, zuerst von Gladstone auf die Probleme des chemischen Gleichgewichts angewendet worden. Quantitative Bestimmungen, die zu sehr exakten Resultaten geführt haben, besitzen wir von Jellet[2]) über die Bindung der Säuren durch Alkaloide. Das Verfahren ruht auf gleicher Grundlage mit den anderen physikalischen Methoden. Die natürlichen Alkaloide sind fast alle optisch aktiv, und zwar drehen sie in freiem Zustande anders, als in ihren Salzen. Es seien nun a_1 und a_2 die Drehungen zweier Alkaloide in freiem Zustande; s_1 und s_2 seien die Drehungen ihrer Salze mit derselben Säure. Haben wir nun in einer Lösung gleiche Äquivalente der Alkaloide, und nur ein Äquivalent der Säure, so wird das erste Alkaloid einen bestimmten Anteil x der Säure an sich nehmen und dem zweiten den Rest $1 - x$ überlassen. Alsdann setzt sich die beobachtete Drehung a zusammen aus

$$a = (1 - x) a_1 + x s_1 + x a_2 + (1 - x) s_2,$$

woraus

$$x = \frac{a - a_1 - s_2}{a_2 - a_1 + s_1 - s_2}.$$

[1]) Wied. 7, 242. 1879.

[2]) Trans. Roy. Irish. Akad. 25, 371.

Sind die genannten Stoffe nicht in äquivalenten Mengen vorhanden, sondern sind ihre Anteile (in Äquivalenten) m, n, m', n', wo m und m' sich auf die Alkaloide, n und n' auf ihre Salze beziehen, so gilt

$$a = (m - x) a_1 + (n + x) s_1 + (m' + x) a_2 + (n' - x) s_2$$

und es folgt

$$x = \frac{a - (a_1 m + s_1 n + a_2 m' + s_2 n')}{a_2 - a_1 + s_1 - s_2}.$$

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Drehungswinkel sich auf äquivalente Mengen, d. h. auf so lange Säulen der Lösungen beziehen, dass die in der Formel ausgedrückten Mengen darin enthalten sind.

15. **Magnetische Methode.** Im Gegensatz zu der zuerst besprochenen Verwertung der Neutralisationswärmen, der Volumänderungen und Änderungen der Brechungskoeffizienten, deren direkte oder indirekte Anwendung eine sehr allgemeine ist, beherrscht die photometrische Methode und die auf die Drehung der Polarisationsebene begründete nur ein enges Gebiet. Noch enger, nämlich bisher auf eine einzige Basis beschränkt, ist die Benutzung der magnetischen Verhältnisse. Dieselben sind fast ausschliesslich von G. Wiedemann studiert worden. Die stöchiometrischen Ergebnisse dieser Arbeiten haben bereits (I, 571) Erwähnung gefunden; hier ist über den auf Affinitätsmessungen bezüglichen Teil[1]) Nachricht zu geben.

Kolloides Eisenoxyd, wie es durch Dialyse einer Eisensalzlösung, oder auch, mit Salz gemengt, durch Auflösung von hydratischem Eisenoxyd in einem Eisensalz erhalten werden kann, zeigt einen viel kleineren Magnetismus, als das mit Säuren verbundene. Setzt man den Magnetismus des letzteren gleich 100, so hatte sich der des kolloiden Oxyds nach früheren Bestimmungen zu 22 ergeben. Aus neueren Versuchen folgte 16·8 und 15·7, so dass der Autor 16·0 als richtige Zahl annimmt.

Wird nun für irgend eine Eisenoxydlösung der Magnetismus m für die Gewichtseinheit gefunden (wobei der des vollständig gebundenen Eisenoxyds wie früher gleich 100 gesetzt ist), so setzt sich m zusammen aus

$$m = 100 (1 - x) + 16 \cdot 0 x,$$

wo x die in kolloider Form vorhandene Eisenoxydmenge darstellt. Daraus folgt

$$x = \frac{100 - m}{84 \cdot 0},$$

[1]) Wied. 5, 45. 1878.

so dass man durch Bestimmung des auf die Gewichtseinheit bezogenen Magnetismus m den Anteil des im kolloiden Zustande befindlichen Oxyds erfahren kann.

Dieser Anteil verschwindet, wenn ein sehr grosser Überschuss von freier Säure zugegen ist. Sind dagegen Säure und Eisenoxyd in nahezu äquivalenten Verhältnissen vorhanden, so wird durch die chemische Wirkung des Wassers ein Anteil der Säure abgespalten [1]), welcher mit der Wassermenge zunimmt. So wurde in verschiedene Lösungen von Eisenchlorid, welche die unter f verzeichneten Mengen Eisen in je 10 Cc enthielten, folgende Anteile x an kolloidem Oxyd gefunden.

I		II	
f	x	f	x
1·606	0·014	1·491	0·032
1·207	0·012	1·119	0·043
0·806	0·025	0·747	0·056
0·404	0·032	0·375	0·083
0·202	0·036	0·184	0·097
0·138	0·092	0·129	0·117
0·071	0·112	0·062	0·141

Die Lösungen der Tabelle I enthielten 0·7 Prozent, die unter II 3·1 Prozent zu wenig Chlor, als der Formel $Fe^2 Cl^6$ entspricht. Daher geht in II die Zersetzung etwas weiter.

Wird die Verdünnung mit Alkohol statt mit Wasser vorgenommen, so findet auch bei bedeutender Verdünnung keine Zerlegung statt, so dass man es mit einer ausgesprochenen Massenwirkung des Wassers zu thun hat.

Salpetersaures und schwefelsaures Eisenoxyd wird stärker durch Wasser zerlegt, namentlich das letztere. Die Tabelle III bezieht sich auf das erste, IV auf das zweite.

III		IV	
f	x	f	x
1·155	0·120	2·54	0·108
0·866	0·139	1·63	0·210
0·577	0·144	0·567	0·248
0·433	0·140	0·423	0·260
0·288	0·149	0·285	0·260
0·144	0·177	0·143	0·246
		0·073	0·238

[1]) Wiedemann gebraucht für diesen Vorgang das Wort Dissociation, obwohl eine solche, eine Zerlegung durch die Wärme, nicht vorliegt. Dass es sich um eine spezifisch chemische Wirkung des Wassers handelt, geht aus dem gleich zu erwähnenden Versuch mit Alkohol hervor.

Dass die Werte von x in der Tabelle IV schliesslich abnehmen, ist wohl unzweifelhaft den Versuchsfehlern zuzuschreiben.

Bei steigender Temperatur wird ein wachsender Anteil der Salze durch das Wasser zerlegt. Unter Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur auf die Intensität des Magnetismus selbst (I, 572) ergab sich, dass bei einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid die Wirkung der Wärme fast Null ist, während Ferrinitrat und -sulfat eine deutliche Zerlegung zeigen, wie aus den nachstehenden Tabellen hervorgeht.

Ferrinitrat, f = 1·155		Ferrisulfat, f = 1·501	
t	x	t	z
6°	9·6	6°	25·5
15°	10·3	11°	26·8
20° 5	12·5	15°	27·4
25°	13·5	20°	29·1
31° 5	15·5	26°	29·5
36° 5	15·3	30° 5	31·1
41°	16·6	36°	31·8
46°	16·7	41°	32·5
51°	18·7	46°	33·0
55° 3	19·3	56°	34·0
62°	21·4	63°	34·8
		69°	35·7
		77°	36·1

G. Wiedemann hat ferner den Anteil kolloiden Eisenoxyds bei Gegenwart verschiedener Säuremengen bestimmt. Bezeichnet man letztere (in Grammen pro 10 Cc Lösung) mit S, und mit A das Äquivalent derselben, bezogen auf das vorhandene Eisenoxyd, so wurde gefunden

Salpetersäure.

S	A	f	x
0·967	0·80	0·416	0·320
0·423	0·80	0·181	0·317
0·018	0·91	0·386	0·227
1·070	1·02	0·360	0·168
1·157	1·26	0·316	0·131
1·227	1·51	0·279	0·119

Schwefelsäure.

I				II			
S	A	f	x	S	A	f	x
0·314	0·753	0·206	0·498	0·540	0·734	0·343	0·551
0·434	1·012	0·200	0·235	0·618	0·851	0·339	0·359
0·532	1·271	0·195	0·134	0·705	0·986	0·334	0·258
0·627	1·531	0·191	0·085	0·786	1·115	0·329	1·143
0·721	1·802	0·187	0·067	0·855	1·228	0·325	0·122

I				II			
S	A	f	x	S	A	f	x
0·798	2·031	0·183	0·056	0·989	1·466	0·315	0·085
0·955	2·550	0·175	0·053	1·192	1·828	0·304	0·065
				1·379	2·196	0·293	0·027

Die Tabellen unter I und II gehören zwei unabhängigen Versuchsreihen an. Eine dritte, welche ähnliche Resultate gab, lasse ich fort, ebenso eine Reihe mit Weinsäure, die der Autor als unsicher bezeichnet.

Aus den Tabellen lässt sich ersehen, dass allgemein die Menge des abgespaltenen kolloiden Eisenoxyds um so kleiner wird, je grösser die Säuremenge ist. Zum Ansatz der Gleichungen für die Massenwirkung fehlen indessen noch sehr die Vorbedingungen. Zunächst ist es unbekannt, ob man auf die „Pseudo-Lösung" des kolloiden Eisenoxyds dieselben Gesetze anwenden darf, wie auf gewöhnliche Lösungen. Ferner ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich das kolloide Eisenoxyd, welches dem gewöhnlichen vermutlich polymer ist, mit einem Teil der Schwefelsäure zu einem entsprechenden Sulfat $(Fe^2O^3)^n \cdot 3SO^3$ verbindet; die Zahl n braucht dabei nicht einmal konstant zu sein. Endlich ist es fraglich, ob die untersuchten Zustände wirkliche Gleichgewichtszustände gewesen sind. Aus all diesen Gründen können diese Versuche nicht dazu dienen, Argumente für oder gegen die Zulässigkeit bestimmter Verwandtschaftstheorieen zu liefern.

Wenn zu einer neutralen Lösung von Eisenchlorid verschiedene Salze gesetzt werden, so ändert sich unter Umständen der Magnetismus, wodurch chemische Vorgänge angezeigt werden. Nitrate üben keinen merklichen Einfluss, ebensowenig Natriumchlorat. Dagegen wirken Sulfate stark ein; daraus folgt, dass sich die Bestandteile austauschen, und ein entsprechendes Metallchlorid neben Ferrisulfat entsteht. Die stärkste Wirkung zeigt Mangansulfat; beim Zusatz von 1·5 Äquivalenten scheint das Eisenchlorid fast vollständig in Sulfat übergegangen zu sein, indem das abgespaltene kolloide Eisenoxyd 0·223 (statt 0·25 bei reinem Sulfat) beträgt. Geringere Wirkung haben folgeweise die Sulfate von Kupfer, Ammonium, Natrium, Zink, Magnesium, Nickel und Kobalt.

Acetate wirken sehr stark ein; es scheint eine fast vollständige Umsetzung zu erfolgen, denn das kolloide Oxyd beträgt in Chloridlösungen, welche die äquivalente Menge eines Acetats enthalten, ebensoviel, wie in einer Lösung von Eisenacetat, nämlich 82 Prozent.

16. **Chemische Methoden.** Die gewöhnlichen Hilfsmittel der chemischen Analyse lassen sich zur Bestimmung von Gleichgewichtszuständen überall anwenden, wenn diese von heterogener Beschaffenheit

sind. Denn wenn man von einem bekannten Anfangszustande ausgeht, so ist der Endzustand bestimmt, wenn man die Menge eines der reagierenden Stoffe im Endzustande kennt; dies ist aber bei heterogenen Systemen stets dadurch zu erzielen, dass man die heterogenen Anteile mechanisch trennt und einzeln der Mengenbestimmung oder Analyse unterwirft.

Man überzeugt sich von der Stichhaltigkeit dieser Erörterung, wenn man die oben (S. 643 und ff.) geschilderten Zustände des heterogenen Gleichgewichts von diesem Gesichtspunkt aus untersucht. Ob es sich um Änderungen des Aggregatzustandes, um Lösungen, um allotrope Modifikationen, um die Einwirkung von Säuren auf unlösliche Salze, die Zerlegung von Wasserdampf durch Eisen, von Baryumcarbonat durch Kaliumsulfat handelt, stets lassen sich die Mengen, deren Kenntnis zur Definition des Zustandes erforderlich, entweder durch unmittelbare Gewichts- oder Volumbestimmung, oder durch analytische Handgriffe mehr oder weniger einfacher Art ermitteln. Was die Quantitätsbestimmung anlangt, bedürfen daher die chemischen Methoden keiner besonderen Erörterung.

Es soll darauf hingewiesen werden, dass sogar in gewissen Fällen des homogenen Gleichgewichts chemische Methoden anwendbar sind, nämlich dann, wenn die möglichen Vorgänge so langsam verlaufen, dass man die analytische Operation in einer Zeit ausführen kann, während welcher der untersuchte Zustand sich nicht merklich ändern kann. Von diesem Kunstgriff haben z. B. Berthelot und Péan de St. Gilles in ihrer Arbeit über Esterbildung Gebrauch gemacht, indem sie die nach Eintritt des Gleichgewichts noch übriggebliebene freie Säure durch Titriren mit Barytwasser und Lackmus bestimmten. Auf derselben Voraussetzung, die hier freilich etwas zweifelhaft ist, beruhen auch die Versuche von Krecke,[1]) die aus Ferrisalzen in verdünnten Lösungen unter bestimmten Umständen abgespaltenen Mengen kolloiden Eisenoxyds zu bestimmen, indem er dieses durch einen Zusatz von Kochsalzlösung zum Gerinnen brachte. Endlich habe ich selbst einige später zu besprechende Arbeiten über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt.

[1]) J. pr. Ch. (2) 3. 286. 1871.

Zweites Kapitel.

Die Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen.

1. **Die Aufgabe.** Unter den zahllosen chemischen Vorgängen, deren Kenntnis für die Theorie wie für die Praxis von Bedeutung ist, nimmt der der Salzbildung eine besonders hervorragende Stellung ein. Die grosse Analogie der Reaktion bei buntester Mannigfaltigkeit der reagierenden Stoffe, Säuren und Basen, gewährt die Möglichkeit eines vergleichenden Studiums an einem ungewöhnlich vielseitigen Material. So hat denn die Untersuchung der Vorgänge bei der Bildung und Umsetzung von Salzen schon einmal einen wissenschaftlichen Fortschritt von entscheidender Bedeutung eingeleitet, indem J. B. Richter an denselben die ersten stöchiometrischen Gesetze (I, 11) entdeckte. Eine ähnliche Rolle scheint dem Vorgang auch in Bezug auf die Massbestimmung der chemischen Kräfte vorbehalten zu sein.

Die Aufgaben, welche sich bei der Erforschung der die Salzbildung bewirkenden Affinitäten ergeben, sind von dreierlei Art: es kann erstens die Wirkung von Säuren auf Salze, zweitens die von Basen auf Salze, und drittens die von Salzen auf Salze in Frage kommen. Die im vorigen Kapitel beschriebenen Methoden geben für die beiden erstgenannten Fälle meist die gesuchte Auskunft, im dritten versagen sie aber fast alle, da bei der Wechselwirkung der Neutralsalze meist der kritische Fall (S. 756) eintritt, bei welchem die Gesamtsumme aller Änderungen Null ist. Demgemäss ist die erste Reihe von Aufgaben, Wirkung freier Säuren auf Salze, bei weitem am eingehendsten bearbeitet worden. Die zweite Reihe ist schon dadurch beschränkt, dass viele Basen unlöslich sind, wobei die Affinitätserscheinungen erheblich kompliziert werden, und hat viel weniger Berücksichtigung erfahren. Über die Wechselwirkung von Neutralsalzen in wässeriger Lösung endlich wissen wir äusserst wenig.

2. **Messungen von J. Thomsen.** Wenn eine Säure auf ein Salz wirkt, so verdrängt sie teilweise die Säure desselben und bemächtigt sich der Basis „nach Massgabe ihrer Menge und Verwandtschaft". Nimmt man die Mengen äquivalent, so hat man durch die Messung des Verdrängungsverhältnisses ein Mass für die letztere.

Dieses Verfahren, zu einem Mass der chemischen Verwandtschaft zu gelangen, ist von J. Thomsen bereits im Jahre 1854 ausgeführt worden[1]; eine systematische Durchforschung eines grösseren Gebietes

[1]) Pogg. 91, 95 1854.

hat er indessen erst seit 1868 [1]) begonnen. Es sind schon oben (S. 651) die Einzelheiten derartiger Versuche auseinandergesetzt worden, so dass es hier genügen wird, nach einigen Bemerkungen die Zahlenwerte mitzuteilen.

Bei den Versuchen wurde stets mit dem Natronsalz der einen Säure eine äquivalente Menge der anderen zur Wechselwirkung gebracht. Es ist dann in der allgemeinen Gleichgewichtsgleichung (S. 650) $p = q = 1$ und $p' = q' = 0$; wir erhalten

$$C(1 - \xi)^2 = C' \xi^2$$

$$\frac{1 - \xi^2}{\xi^2} = \frac{C'}{C} \text{ und } \frac{1 - \xi}{\xi} = \sqrt{\frac{C'}{C}}.$$

Nun ist $1 - \xi$ der Teil des Neutralsalzes, welcher unzersetzt geblieben ist, und daher auch der Teil der Basis, welcher von der ersten Säure festgehalten wird, während ξ den zersetzten Anteil des Salzes, also auch die von der zweiten Säure gebundene Menge der Basis darstellt. Das Verhältnis $\frac{1 - \xi}{\xi}$ drückt somit die relative Neigung oder Fähigkeit der beiden Säuren aus, sich mit der Basis zu vereinigen und ist das Mass der relativen chemischen Verwandtschaft beider Säuren oder ihrer relativen Affinität. Thomsen hat, weil er die Wärmetönung der chemischen Vorgänge als Mass ihrer Affinität ansah, statt jenes Namens die neue Bezeichnung Avidität eingeführt, eine solche war insofern nötig, als zwischen der Wärmetönung und dem Teilungsverhältnis keine sichtbare Beziehung vorhanden ist. So wird z. B. (S. 652) die Schwefelsäure, welche eine viel grössere Neutralisationswärme als die Salpetersäure hat, doch durch diese zu zwei Dritteln aus ihrem Natronsalz verdrängt, so dass man, entgegengesetzt der althergebrachten Meinung, die Salpetersäure und ebenso die Salzsäure als bedeutend „stärker“ ansehen muss, als die Schwefelsäure.

Es erscheint berechtigt, den Namen der relativen Affinität oder Verwandtschaft für das beizubehalten, was von vornherein damit bezeichnet wurde, nämlich für die Stärke der Bindung von Basen, und ich werde in der Folge das Verhältnis $\frac{1 - \xi}{\xi}$ in dieser Weise bezeichnen. Der Begriff fällt zusammen mit Thomsens Avidität. Neben demselben erweist sich von erheblicher theoretischer Bedeutung das Ver-

---

[1]) Pogg. 133, 65. 1869.

hältnis $\left(\frac{1-\xi}{\xi}\right)^2 = \frac{C'}{C}$ als Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten. Wie aus den Definitionen hervorgeht, ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten gleich dem Quadrat der relativen Verwandtschaft oder Thomsens Avidität.

Die nachstehende Tabelle[1]) enthält eine Zusammenstellung der von Thomsen aus seinen Messungen berechneten Affinitäten oder Aviditäten. Die Zahlen sind sämtlich auf Salzsäure = 1 berechnet und beziehen sich auf je ein Äquivalent der verschiedenen Säuren, welche gegen ein Äquivalent Natron wirken.

	Avidität	Neutralisation
Salpetersäure	1·00	137 *K*
Salzsäure	1·00	137 „
Bromwasserstoffsäure	0·89	138 „
Jodwasserstoffsäure	0·70	137 „
Schwefelsäure	0·49	157 „
Selensäure	0·45	152 „
Trichloressigsäure	0·36	139 „
Orthophosphorsäure[2])	0·25	148 „
Oxalsäure	0·24	141 „
Monochloressigsäure	0·09	143 „
Fluorwasserstoffsäure	0·05	163 „
Weinsäure	0·05	127 „
Citronensäure	0·05	130 „
Essigsäure	0·03	134 „
Borsäure (BO^3H^3)	0·01	100 „
Kieselsäure	0·00	52 „
Cyanwasserstoffsäure	0·00	28 „

Die Bedeutung der Zahlen ist folgende. Wirkt z. B. ein Äquivalent Schwefelsäure auf monochloressigsaures Natron, so findet eine Teilung des Natrons im Verhältnis der Zahlen 0·49 : 0·09 statt. Aus

$$\frac{1-\xi}{\xi} = \frac{0{\cdot}49}{0{\cdot}09}$$

folgt $\xi = 0{\cdot}155$ d. h. vom vorhandenen Natron behält die Monochloressigsäure 15·5 Prozent, während die Schwefelsäure sich der übrigen 84·5 Prozent bemächtigt.

Ich habe die Neutralisationswärmen der angegebenen Säuren daneben vermerkt. Man überzeugt sich, dass sie mit den relativen Affinitäten nichts zu thun haben. Die grössten Neutralisationswärmen haben

---

[1]) Th. U. I, 308.

[2]) bezogen auf eine Molekel H^3PO^4.

Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Selensäure, Orthophosphorsäure u. s. w., die sämtlich, zum Teil erheblich, schwächer sind, als Salzsäure und Salpetersäure.

3. Einfluss der Basis. Wie durch die tägliche Erfahrung im Laboratorium gelehrt wird, äussert die Verwandtschaft zwischen den Säuren und Basen sich in einer solchen Weise, dass eine spezifische Eigenschaft der Säuren dabei zu Tage kommt. Man hält Kohlensäure für eine schwache und Schwefelsäure für eine starke Säure nicht nur dieser und jener Basis gegenüber, sondern man braucht den Ausdruck allgemein. Darin liegt die prinzipielle Annahme, dass die wechselseitige Verwandtschaft zwischen einer Säure und einer Basis von etwas abhängt, was der Säure allein eigentümlich ist, und von etwas anderem, was nur der Basis angehört. Essigsäure wird z. B. von allen Basen schwächer gebunden, als Schwefelsäure, ob man die Salze der starken Basis Kalk oder der schwachen Basis Thonerde mit einander vergleicht.

Thomsen[1]) hat sich zuerst die Frage vorgelegt, ob die Basis einen Einfluss auf die relative Affinität habe, und hat sie bejahend entschieden. Zu seinen Versuchen benutzte er Schwefelsäure und Salzsäure die er mit den Basen Kali, Ammoniak, Magnesia, Mangan- und Eisenoxydul, Zink-, Kobalt-, Nickel- und Kupferoxyd in Wechselwirkung brachte. Da die meisten dieser Basen nicht in Wasser löslich sind, bestimmte er ihre Neutralisationswärme nicht direkt, sondern durch Anwendung des früher schon (S. 760) erwähnten und bewiesenen Satzes, dass der Unterschied der Neutralisationswärmen zweier Säuren gleich dem Unterschied der Reaktionswärmen bei der Einwirkung jeder Säure auf das Neutralsalz der anderen ist.

Die von Thomsen ausgeführten Versuche bestanden demgemäss aus Messungen der Reaktionswärme von Salzsäure auf die Sulfate (Q_1) und von Schwefelsäure auf die Chloride (Q_2) der genannten Metalle. Ferner fanden sich bei allen Nebenwirkungen zwischen den Sulfaten und freier Schwefelsäure vor, ähnlich wie sie beim Natron beobachtet wurden. Thomsen stellte nicht mit jedem Sulfat eine ähnliche ausgedehnte Reihe von Messungen über die Einwirkung der Schwefelsäure an, sondern bestimmte die Reaktionswärme für die Wechselwirkung äquivalenter Verhältnisse und nahm den Verlauf der Wärmetönung als Funktion der Schwefelsäuremenge proportional dem am schwefelsauren Natron gemessenen an. Die Berechnung geschieht wieder nach der Formel (S. 759),

---

[1]) Th. U. I, 132. Pogg. 138, 497. 1869.

$$\xi = \frac{Q_1 - q}{Q_1 - Q_2},$$

wo $Q_1 - Q_2$ für $W_1 - W_2$ nach dem obigen Theorem eingeführt ist; q ist die Wärmetönung der Nebenreaktion.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle niedergelegt. In erster Reihe stehen die Zeichen der Metalle, alsdann folgt die Menge ξ des zersetzten Sulfats und dann die relative Affinität $\frac{1-\xi}{\xi}$. Die letzte Spalte enthält die Wärmetönung q_1 bei der Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Schwefelsäure und den verschiedenen Sulfaten, die zum Zwecke späterer Erörterungen beigesetzt sind.

	ξ	$\frac{1-\xi}{\xi}$	q_1
Na^2	0·666	0·50	— 18·7 *K*
K^2	0·636	0·57	— 16·5 „
Am^2	0·640	0·56	— 14·1 „
Mg	0·590	0·69	— 10·8 „
Mn	0·586	0·70	— 9·0 „
Fe	0·573	0·74	— 9·0 „
Zn	0·577	0·73	— 8·8 „
Co	0·566	0·76	— 8·3 „
Ni	0·563	0·78	— 7·9 „
Cu	0·553	0·81	— 6·8 „

Wie man sieht, ist der zersetzte Anteil ξ des Sulfats nicht gleich bei den verschiedenen Salzen, sondern nimmt ziemlich stetig ab, so dass die relative Affinität der Schwefelsäure in Bezug auf Salzsäure nicht konstant ist, sondern von der Basis abhängt; sie ist am kleinsten beim Natrium und am grössten beim Kupfer. Thomsen meint, dass sie bei den Alkalien einerseits und bei den Basen der Magnesiareihe andererseits als konstant angesehen werden könne, indessen beträgt der Unterschied für K^2 und Mg 0·12 Einheiten, ebenso viel wie der zwischen Mg und Cu; man nimmt daher wohl besser an, dass die Werte sich stetig ändern.

4. **Kritik der Messungen Thomsens.** Auf Grundlage seiner Anschauungen über den Einfluss der Wärmetönungen auf den Verlauf chemischer Vorgänge musste Berthelot schliessen, dass die Schwefelsäure mit ihrer grösseren Neutralisationswärme stärker ist, als die Salzsäure. Sie müsste daher nicht nur etwa den grösseren Teil des Natrons, sondern die ganze Menge desselben binden, da erst dann das Maximum der möglichen Wärmeentwicklung erreicht wird. Denn da zu den Vorgängen der Salzbildung in wässeriger Lösung die Dazwischenkunft einer

fremden Energie nicht nötig ist (S. 20), so müsste die Anordnung eintreten, bei welcher die meiste Wärme entwickelt wird. Oder, da nach der anderen Formulierung[1]) jeder chemische Vorgang, welcher ohne Hilfe einer einleitenden Wirkung und ohne Zutritt fremder Energie verlaufen kann, notwendig stattfindet, wenn er Wärme entwickelt, so kann gleichfalls nicht der Schluss abgewiesen werden, dass eine vollständige Verdrängung der Salzsäure durch die Schwefelsäure eintreten müsste, wenn das „dritte Prinzip" richtig wäre.

Berthelot hat den Widerspruch zwischen seinem Prinzip und den Ergebnissen von Thomsens Messungen wohl empfunden und hat, wenn auch ohne sonderlichen Erfolg, das Gewicht derselben zu entkräften gesucht[2]), indem er seinerseits in Abrede stellte, dass die Teilung einer Base zwischen zwei Säuren durch einen bestimmten Aviditätskoeffizienten geregelt sei. Sie soll nach ihm ausschliesslich von der Wärmetönung abhängen, wobei freilich nicht die Wärmetönung massgebend sein soll, welche unter den thatsächlichen Verhältnissen, in der wässerigen Lösung, auftritt, sondern die, welche stattfinden würde, wenn die vom Wasser getrennten festen Stoffe auf einander reagierten. Berthelot berechnet, dass unter diesen Umständen die Bildung des Bisulfalts neben freier Säure dem Maximum der Wärmetönung entspricht.

Dass in wässeriger Lösung die Zersetzung weiter geht, als bis zur Bildung des Bisulfats, führt er auf die teilweise Zersetzung desselben durch das vorhandene Wasser zurück. Dadurch werde das Gleichgewicht aufgehoben, und ein neuer Anteil des Sulfats werde zersetzt.

Mit dieser Erklärung steht in Widerspruch, dass ähnliche Teilungen bei den Basen der Magnesiareihe sich zeigen, deren saure Sulfate, wenn sie überhaupt existieren, jedenfalls viel zersetzlicher sind, als die der Alkalien. Es müsste demnach bei ihnen ein viel grösserer Teil der Sulfate durch Salzsäure zerlegt werden, während doch das Gegenteil beobachtet worden ist.

Abgesehen von diesem Widerspruch, hat die Betrachtungsweise Berthelots bedenkliche logische Schwächen. Es erscheint schwer begreiflich, dass die Eigenschaften, welche die Salze im festen Zustande, wo sie gar nicht imstande sind, chemisch zu wirken, haben, massgebend sein sollen für ihr Verhalten in wässerigen Lösungen. Die Idee ist von derselben Beschaffenheit, wie die der prädisponierenden Wahlverwandt-

---

[1]) Méc. chim. Introduction XXIX; ib II, 422.

[2]) A. ch. ph. (4) 30, 516. 1873.

schaften, nach welcher die Affinitäten zu einem noch gar nicht vorhandenen Stoff seine Entstehung verursachen.

Die weitere Polemik Berthelots gegen Thomsen kann übergangen werden, da die derselben zu Grunde liegenden Behauptungen grösstenteils auf ungenauen Messungen beruhen und in den nachstehenden Mitteilungen ihre Erledigung finden werden. Doch ist es immerhin lehrreich, die betreffenden Stellen[1]) nachzulesen, um zu sehen, mit welcher Bereitwilligkeit sich sekundäre Reaktionen überall einstellen, wo Gleichgewichtszustände eintreten, während sie ausser acht gelassen werden, wenn Berthelot aus seinen Versuchen eine vollständige Verdrängung einer Säure durch eine andere zu erschliessen glaubt. Da unter solchen Umständen von einer Voraussicht der Reaktionen auf Grundlage des „dritten Prinzipes" nicht die Rede sein kann, so kommt diese Rettung derselben einer vollständigen Vernichtung seiner Bedeutung gleich.

Thomsen hat später[2]) auch seinerseits den Einfluss der Verdünnung auf die Teilung des Natrons zwischen Salzsäure und Schwefelsäure untersucht und die weitere Frage nach dem Einfluss der Temperatur, welche inzwischen von mir (s. w. u.) in Angriff genommen war, hinzugefügt. Er stellte Versuche mit Lösungen an, welche auf je zwei Äquivalente Säure 50, 101, 150 und 300 H^2O enthielten, und zwar bei Temperaturen zwischen 7°5 und 25°. Teilweise wiederholte er die Bestimmungsreihen, wie sie vorstehend geschildert wurden, teils verfuhr er so, dass er das Natron schon von vornherein im Verhältnis 2:1 zwischen Salzsäure und Schwefelsäure verteilte, und sich dann überzeugte, dass die beiden Lösungen, $H^2Cl + \frac{2}{3} Na^2O$ und $H^2SO^4 + \frac{1}{3} Na^2O$ enthaltend, ohne Wärmetönung sich mischen liessen, während sofort Wärmetönungen auftraten, wenn die ursprüngliche Verteilung des Natrons geändert wurde. Aus allen Versuchen ergab sich übereinstimmend, dass bei Berücksichtigung aller Nebenreaktionen die Verteilung des Natrons zwischen Salz- und Schwefelsäure immer im Verhältnis 2:1 stattfand, mit geringen Abweichungen, welche die Versuchsfehler kaum überschritten. Desgleichen hatte die Temperatur innerhalb der eingehaltenen Grenzen von 7° bis 25° keinen merklichen Einfluss auf das Verteilungsverhältnis.

Indessen muss doch zugegeben werden, dass, wie Marignac zuerst hervorgehoben hat, die Bildung des sauren Sulfats eine Rolle bei den besprochenen Erscheinungen spielt, indem dadurch ein Teil der Schwe-

---

[1]) l. c. 512, 516, 527 und besonders 528.

[2]) Th. U. I, 127.

felsäure wie des Sulfats der Reaktion entzogen wird, und daher die Zersetzung weiter geht, als ohnedies der Fall wäre. Die Thomsenschen Aviditätskoeffizienten erlangen dadurch eine verwickeltere Bedeutung, auf welche alsbald eingegangen werden soll: sie drücken nicht genau die relative Verwandtschaft der Schwefelsäure aus, sondern sind zu klein.

5. **Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Basis.** Thomsen hatte seine eben besprochenen Versuche auf Salzsäure und Schwefelsäure beschränkt. Da indessen das Verhalten der letzteren verwickelter ist, als ursprünglich angenommen war, so konnten die Ergebnisse keine endgültige Entscheidung liefern, ob die Natur der Basis einen Einfluss auf die relative Verwandtschaft der Säuren zu derselben hat, oder nicht.

Aus diesem Grunde wiederholte ich die Messungen nach der volumchemischen Methode und erweiterte sie durch eine analoge Reihe mit Salpetersäure.[1]) Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der Teilungsversuche.

Relative Affinitäten.

	$\frac{\text{Salpetersäure}}{\text{Schwefelsäure}}$	$\frac{\text{Salzsäure}}{\text{Schwefelsäure}}$	$\frac{\text{Salzsäure}}{\text{Salpetersäure}}$
Kali	$\frac{0 \cdot 667}{0 \cdot 333} = 2 \cdot 00$	$\frac{0 \cdot 659}{0 \cdot 341} = 1 \cdot 94$	$\frac{1 \cdot 94}{2 \cdot 00} = 0 \cdot 97$
Natron	$\frac{0 \cdot 667}{0 \cdot 333} = 2 \cdot 00$	$\frac{0 \cdot 657}{0 \cdot 343} = 1 \cdot 92$	$\frac{1 \cdot 92}{2 \cdot 00} = 0 \cdot 96$
Ammoniak	$\frac{0 \cdot 652}{0 \cdot 348} = 1 \cdot 88$	$\frac{0 \cdot 644}{0 \cdot 356} = 1 \cdot 81$	$\frac{1 \cdot 81}{1 \cdot 88} = 0 \cdot 96$
Magnesia	$\frac{0 \cdot 638}{0 \cdot 362} = 1 \cdot 76$	$\frac{0 \cdot 635}{0 \cdot 365} = 1 \cdot 74$	$\frac{1 \cdot 74}{1 \cdot 76} = 0 \cdot 99$
Zinkoxyd	$\frac{0 \cdot 617}{0 \cdot 383} = 1 \cdot 61$	$\frac{0 \cdot 605}{0 \cdot 395} = 1 \cdot 53$	$\frac{1 \cdot 53}{1 \cdot 61} = 0 \cdot 95$
Kupferoxyd	$\frac{0 \cdot 591}{0 \cdot 409} = 1 \cdot 44$	$\frac{0 \cdot 584}{0 \cdot 416} = 1 \cdot 40$	$\frac{1 \cdot 40}{1 \cdot 44} = 0 \cdot 97$

Die Zahlen der Tabelle drücken das Verhältnis aus, in welchem sich ein Äquivalent der Basis zwischen gleichen Äquivalenten der überschriebenen Säuren teilt. Die beiden ersten Reihen sind unmittelbar aus den Versuchen abgeleitet, die dritte ist durch Division der ersten in die zweite erhalten, da zwischen Salzsäure und Salpetersäure der kritische Fall eintritt, in welchem die Methode keine Resultate giebt.

Den Versuchen Thomsens entsprechend erweisen sich die beiden ersten Reihen veränderlich. Dagegen hängt die relative Verwandtschaft der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure

[1]) J. pr. Ch. (2) 16, 385. 1877.

nicht von der Basis ab, sondern bleibt konstant. Die relative Verwandtschaft der Schwefelsäure ändert sich in dem Masse, wie die Bildung der sauren Salze, indem jene zunimmt, wie diese abnimmt, denn bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die verschiedenen Sulfate im Äquivalentverhältnis wurde beobachtet

Schwefels.	Kali	7·09
„	Natron	6·32
„	Ammoniak	5·14
„	Magnesia	4·11
„	Zinkoxyd	2·89
„	Kupferoxyd	2·25

Wenn auch die angegebenen Volumänderungen nicht sicher ein direktes Mass der Bildung saurer Sulfate sind, so beweisen sie doch jedenfalls, dass diese in der Reihe abnimmt.

Indem nun von den verschiedenen Sulfaten folgeweise immer weniger Schwefelsäure gebunden wird, kann sich die Wirkung derselben immer freier von Nebenreaktionen geltend machen. Das Anwachsen der scheinbaren Affinität rührt also von der Beseitigung von Hindernissen her, und es ist, wenn auch nicht bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht, dass auch bei der Schwefelsäure die wahre Affinität von der Basis unabhängig ist.

6. **Andere Säuren.** Aus dem vorstehenden Ergebnis lassen sich wichtige Schlüsse ziehen. Bevor das geschehen soll, will ich indessen zuerst noch von anderen Messungen Mitteilungen machen, durch welche jene auf breiterer Grundlage sicher gestellt werden.

Nach der volumchemischen Methode, sowie mit Hilfe der Brechungskoeffizienten untersuchte ich 1878 eine grössere Anzahl von Säuren auf ihre relative Verwandtschaft zu Kali, Natron und Ammoniak.[1]) Die Einzelheiten der Untersuchung müssen im Original nachgesehen werden; hier gebe ich nur die Schlussresultate tabellarisch wieder. Es wirkte immer ein Äquivalent der erstgenannten Säure auf das neutrale Salz der zweiten; die Zahlen geben die Prozente der Basis an, welche dem Salz von der ersten Säure entzogen wurden.

Teilungsverhältnisse.

	Kali	Natron	Ammoniak	Mittel
Salpetersäure: Dichloressigsäure	77	77	75	76
Salzsäure: Dichloressigsäure	74	75	73	74
Trichloressigsäure: Dichloressigsäure	{ 70 73	{ 71 71	{ 70 72	71

[1]) J. pr. Ch. (2) 18, 328. 1878.

	Kali	Natron	Ammoniak	Mittel
Milchsäure: Dichloressigsäure	8	9	11	9
Trichloressigsäure: Monochloressigsäure	92	92	92	92
Trichloressigsäure: Ameisensäure	97	96	97	97
Milchsäure: Ameisensäure	43	46	48	46
Essigsäure: Ameisensäure	25	23	23	24
Buttersäure: Ameisensäure	21	21	19	20
Isobuttersäure: Ameisensäure	19	19	18	19
Essigsäure: Buttersäure	54	52	53	53
Essigsäure: Isobuttersäure	56	51	53	53
Ameisensäure: Propionsäure	78	80	79	79
Ameisensäure: Glykolsäure	43	44	45	44

Vergleicht man die für Kali, Natron und Ammoniak erhaltenen Teilungsverhältnisse, so findet man sie innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmend. Die Abweichungen sind völlig ungleichmässig verteilt, und der für Salzsäure und Salpetersäure gezogene Schluss, dass die relative Affinität von der Natur der Basis unabhängig sei, bewährt sich an allen untersuchten einbasischen Säuren. Es sind deshalb die beobachteten Zahlen zu Mittelwerten vereinigt worden.

Eine weitere Bestätigung dieses Satzes, sowie der gefundenen Zahlen hat sich mir aus den Untersuchungen nach der optischen Methode ergeben. Nur sind, der grösseren Versuchsfehler wegen, die Bestimmungen der Teilungsverhältnisse viel unsicherer.

Teilungsverhältnisse, optisch.

	Kali	Natron	Ammoniak	Mittel
Salpetersäure: Dichloressigsäure	80	81	78	80
Salzsäure: Dichloressigsäure	80	73	71	75
Dichloressigsäure: Milchsäure	88	91	90	90
Ameisensäure: Milchsäure	59	63	55	59
Monochloressigsäure: Trichloressigsäure	10	9	11	10
Ameisensäure: Propionsäure	80	79	74	78
Ameisensäure: Buttersäure	73	75	79	76
Ameisensäure: Isobuttersäure	74	74	73	74
Isobuttersäure: Ameisensäure	26	26	25	26
Buttersäure: Essigsäure	38	50	30	39
Isobuttersäure: Essigsäure	31	45	34	40

Beim Vergleich dieser Tabelle mit der vorigen zeigt sich eine genügende Übereinstimmung; dabei ist zu beachten, dass die Teilungsverhältnisse entgegengesetzter Reaktionen sich zu 100 ergänzen. So gab Milchsäure: Dichloressigsäure der volumchemischen Tabelle den Mittelwert 9, während Dichloressigsäure: Milchsäure der optischen Tabelle 90 ergiebt. Da indessen die volumchemischen Versuche viel genauere

Resultate zu geben im stande sind, als die optischen, so sind den weiteren Rechnungen nur die ersteren zu Grunde gelegt.

Ausser den einbasischen Säuren der vorstehenden Tabellen habe ich noch einige zweibasische untersucht.

Teilungsverhältnisse, volumchemisch.

	Kali	Natron	Ammoniak	Mittel
Ameisensäure: Bernsteinsäure	68	73	71	71
Ameisensäure: Äpfelsäure	59	58	57	58
Ameisensäure: Weinsäure	—	43	—	43

Teilungsverhältnisse, optisch.

	Kali	Natron	Ammoniak	Mittel
Ameisensäure: Bernsteinsäure	63	64	64	64
Ameisensäure: Äpfelsäure	56	55	62	58
Ameisensäure: Weinsäure	—	46	—	46

7. **Spezifische Affinitätskoeffizienten.**[1]) Der Satz, dass die relative Affinität der Säuren von der Natur der Basis unabhängig ist, lässt sich ohne weitere hypothetische Voraussetzung zur Ableitung eines zweiten Satzes von gleicher Tragweite benutzen. Schreibt man die absolute Affinität einer Säure A zu einer Säure B, welche eine Funktion beider ist, f(A, B), so wird der obige Satz ausgedrückt durch die Gleichung

$$\frac{f(A, C)}{f(A', C)} = \frac{f(A, C')}{f(A', C')},$$

wo A und A′ zwei verschiedene Säuren, B und B′ zwei verschiedene Basen bezeichnet. Vertauscht man die inneren Glieder der Proportion, so folgt

$$\frac{f(A, C)}{f(A, C')} = \frac{f(A', C)}{f(A', C')}.$$

Die Bedeutung dieser Gleichung ist, dass die relative Affinität der Basen von der Natur der Säure unabhängig ist. Der Satz ist, obwohl er experimentell noch nicht geprüft wurde, ebenso sicher, wie der erste.

Die angegebenen Beziehungen sind nicht anders möglich, als wenn jede Funktion f(A, B) sich in zwei Faktoren $\varrho(A)$ und $\varphi(B)$ zerfällen lässt, von denen einer nur von A, der andere nur von B abhängt

$$f(A, B) = \varrho(A) \cdot \varphi(B).$$

Die zwischen Säuren und Basen wirkende Verwandtschaft ist das Produkt zweier spezifischer Affinitätskoeffizienten, von denen einer der Säure, der andere der Basis angehört.

[1]) Ostwald, J. pr. Ch. (2) 16, 422. 1877.

Dadurch gelangt man zu einer übersichtlichen Darstellung der bei der Salzbildung thätigen Affinitäten. Hat man nämlich die relativen Affinitäten verschiedener Säuren in Bezug auf eine Basis, und die verschiedener Basen in Bezug auf eine Säure bestimmt, wobei die einer willkürlich gewählten Säure und Basis zu Einheiten genommen wird, so lassen sich die Werte aller Affinitätsgrössen in eine Tabelle von nachstehender Form ordnen:

	$\varrho(A)$	$\varrho(A')$	$\varrho(A'')$	$\varrho(A''')$
$\varphi(B)$	.	.	.	.
$\varphi(B')$	.	.	.	.
$\varphi(B'')$	.	.	.	.
$\varphi(B''')$	.	.	.	.

In dieser Tabelle ergiebt sich die Affinität irgend einer Basis zu irgend einer Säure durch Multiplikation der entsprechenden Reiheneingänge. Der häufig angewendeten stöchiometrischen Tabelle gegenüber macht sich der Unterschied geltend, dass nicht die Differenzen, sondern die Verhältnisse je zweier horizontaler oder vertikaler Reihen konstant sind.

Aus den oben mitgeteilten Teilungsverhältnissen lassen sich nun die relativen Affinitäten der Säuren, bezogen auf eine bestimmte Einheit, wie folgt berechnen.

Setzen wir Salpetersäure = 100, so erhalten wir zunächst (S. 785)

$$\text{Dichloressigsäure} = \tfrac{24}{76} \times 1\cdot00 = 0\cdot32.$$

Salzsäure war (S. 784) etwas schwächer als Salpetersäure gefunden worden; setzen wir sie = 0·98, so ist

$$\text{Dichloressigsäure} = \tfrac{26}{74} \times 0\cdot98 = 0\cdot34.$$

Das Mittel ist Dichloressigsäure = 0·33. Von dieser Zahl aus folgt

$$\text{Trichloressigsäure} = \tfrac{71}{29} \times 0\cdot33 = 0\cdot80$$

und

$$\text{Milchsäure} = \tfrac{9}{91} \times 0\cdot33 = 0\cdot033.$$

Aus Trichloressigsäure = 0·80 folgt

$$\text{Monochloressigsäure} = \tfrac{8}{92}\, 0\cdot80 = 0\cdot070$$
$$\text{Ameisensäure} = \tfrac{3}{97} 0\cdot80 = 0\cdot025.$$

Der für Ameisensäure gefundene Wert ist wegen des Missverhältnisses der konkurrierenden Affinitäten unsicher; nimmt man z. B. das noch innerhalb der Versuchsfehler liegende Teilungsverhältnis 5:95 an, so folgt der viel höhere Wert 0·040. Zu einem zuverlässigeren Wert ge-

langt man von der Milchsäure aus. Für dieselbe war 0·033 gefunden worden, woraus

$$\text{Ameisensäure} = \tfrac{54}{46}\, 0{\cdot}033 = 0{\cdot}039.$$

Aus Ameisensäure = 0·039 folgt weiter

$$\text{Essigsäure} = \tfrac{24}{76}\, 0{\cdot}39 = 0{\cdot}0123$$
$$\text{Propionsäure} = \tfrac{21}{79}\, 0{\cdot}039 = 0{\cdot}0104$$
$$\text{Buttersäure} = \tfrac{20}{80}\, 0{\cdot}039 = 0{\cdot}0098$$
$$\text{Isobuttersäure} = \tfrac{19}{81}\, 0{\cdot}039 = 0092$$
$$\text{Glycolsäure} = \tfrac{56}{44}\, 0{\cdot}039 = 0{\cdot}050.$$

Die Zahlen für die beiden Buttersäuren lassen sich durch die Teilungsverhältnisse mit Essigsäure prüfen; man erhält

$$\text{Buttersäure}\ \tfrac{47}{53}\, 0{\cdot}0123 = 0{\cdot}0109$$
$$\text{Isobuttersäure}\ \tfrac{47}{53}\, 0{\cdot}0123 = 0{\cdot}0109,$$

Werte, welche nicht sehr von den oben gefundenen abweichen.

Die untersuchten zweibasischen Säuren geben, da Ameisensäure = 0·039 ist,

$$\text{Bernsteinsäure} = \tfrac{29}{71}\, 0{\cdot}039 = 0{\cdot}00145$$
$$\text{Äpfelsäure} = \tfrac{42}{58}\, 0{\cdot}039 = 0{\cdot}0282$$
$$\text{Weinsäure} = \tfrac{57}{43}\, 0{\cdot}039 = 0{\cdot}052.$$

Werden die gefundenen Affinitäten zusammengestellt, so folgt die nachstehende Affinitätstabelle.

		Thomsen
Salpetersäure	1·00	1·00
Salzsäure	0·98	1·00
Trichloressigsäure	0·80	0·36
Dichloressigsäure	0·33	—
Monochloressigsäure	0·070	0·09
Glycolsäure	0·050	—
Ameisensäure	0·039	—
Milchsäure	0·033	—
Essigsäure	0·0123	0·03
Propionsäure	0·0104	—
Buttersäure	0·0098	—
Isobuttersäure	0·0092	—
Weinsäure	0·052	0·05
Äpfelsäure	0·00282	—
Bernsteinsäure	0·00145	—

Den Zahlen der vorstehenden Tabelle habe ich die von Thomsen bestimmten Aviditätswerte hinzugefügt. Der Grössenordnung nach stimmen beide überein; was die noch vorhandenen numerischen Unterschiede

anlangt, so muss die bei den thermochemischen Versuchen viel grössere Unsicherheit berücksichtigt werden. Thomsens Wert für Trichloressigsäure halte ich für durch ein Versehen entstellt; wir werden unten eine Anzahl von andersartigen Bestimmungen der relativen Affinität derselben kennen lernen, welche meine Zahl 0·80 bestätigen.

Im Übrigen habe ich von vornherein[1]) betont, dass die gefundenen Werte der relativen Affinitäten nicht als endgiltig angesehen werden dürfen. Wenn auch die Reihenfolge der Zahlen voraussichtlich keine Änderung erfahren wird, so stehen sie doch unter dem Einflusse mannigfaltiger Nebenumstände, welche auf die numerischen Werte ihren Einfluss ausüben.

8. **Einwirkung der Säuren auf unlösliche Salze.** Viele Salze, welche für sich in Wasser nicht löslich sind, werden durch verdünnte Säuren gelöst, wenn diese mit der Basis jener lösliche Salze zu bilden vermögen. Es bedarf kaum des Hinweises, dass diese scheinbare Lösung in einer Zersetzung ihren Grund hat; oxalsaurer Kalk löst sich in Salzsäure, weil diese ihn in Oxalsäure und Chlorcalcium verwandelt, welche beide in Wasser löslich sind.

Die Erscheinungen hierbei stimmen vielfach mit denen einer gewöhnlichen Lösung, z. B. eines Salzes in Wasser überein, namentlich insofern, als es für jede Säure von gegebener Beschaffenheit einen Sättigungszustand giebt, der von einem Überschuss des festen Stoffes nicht beeinflusst wird. Bei steigender Temperatur steigt die Löslichkeit. Dagegen zeigt sich der chemische Charakter des Vorganges darin, dass ein Zusatz eines der Umsetzungsprodukte, im obigen Beispiel etwa Chlorcalcium oder Oxalsäure zu der lösenden Säure die Löslichkeit entsprechend herabsetzt, wie das früher ausführlich dargelegt wurde (S. 663).

Man kann sich dieses Vorganges mit Erfolg bedienen, um die Affinitätskoeffizienten der Säuren auf Grundlage der folgenden Überlegungen[2]) zu bestimmen.

Wirkt eine Säure, deren wirksame Menge p ist, auf ein unlösliches Salz, so wird sie einen Anteil ξ desselben zersetzen. Dadurch wird ihre Menge auf $p - \xi$ vermindert, und es entstehen von den löslichen Zersetzungsprodukten die beiden Mengen ξ; die wirksame Menge des festen Stoffes ist konstant und werde gleich h gesetzt. Die Gleichgewichtsgleichung ist demgemäss (S. 663)

$$C(p - \xi)h = C' \xi^2,$$

[1]) J. pr. Ch. (2) 18, 362. 1878.

[2]) Ostwald, J. pr. Ch. (2) 19, 473. 1879.

woraus $$\frac{C}{C'} = \frac{\xi^2}{(p - \xi)\,h} \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{C}{C'}} = \frac{\xi}{\sqrt{(p - \xi)\,h}}.$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten C und C′ messen die Wirkung der Säuren auf die vorhandene Basis, und zwar bezieht sich C auf die freie Säure, C′ auf die des unlöslichen Salzes. Nun ist früher gezeigt worden, dass die relative Affinität zweier Säuren zu derselben Basis gleich der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten ist. Da die Natur der Basis auf die relative Affinität, wie eben gezeigt wurde, keinen Einfluss hat, so giebt der obige Ausdruck $\sqrt{\frac{C}{C'}} = \frac{\xi}{\sqrt{h\,(p - \xi)}}$ die relative Affinität jener beiden Säuren schlechtweg.

In dieser Gleichung ist noch der Wirkungskoeffizient h des festen Salzes unbekannt. Macht man aber einen entsprechenden Versuch mit einer anderen Säure, so erhält man eine neue Gleichung

$$\sqrt{\frac{C_1}{C'}} = \frac{\xi_1}{\sqrt{h\,(p_1 - \xi_1)}}$$

und durch Division in die vorige

$$\sqrt{\frac{C}{C_1}} = \frac{\xi\sqrt{p_1 - \xi_1}}{\xi_1\sqrt{p - \xi}}.$$

Hier ist jetzt rechts alles bekannt, und man findet aus dem Ausdruck die relative Affinität der beiden lösenden Säuren. Wenn man den Versuch mit beliebigen anderen Säuren wiederholt, so erhält man die relativen Affinitäten derselben in einer willkürlichen Einheit.

Meine ersten Versuche[1]) nach dieser Methode stellte ich mit Schwefelzink an. Die zu untersuchenden Säuren wurden mit einer genügenden Menge von hydratischem Schwefelzink zusammengebracht und bei Zimmertemperatur 24 Stunden lang mittelst einer kleinen Maschine umgeschüttelt. Die alsdann in Lösung gegangene Menge Schwefelzink wurde durch Ermittelung des Schwefelwasserstoffgehaltes (Titrieren mit sehr verdünnter Jodlösung) bestimmt.

Die folgenden Tabellen geben die gelösten Mengen Schwefelzink in Bruchteilen derjenigen Mengen an, welche bei vollständiger Umsetzung in Lösung befindlich gewesen wären. Die Säuren befanden sich in verschiedener Verdünnung; die Zahl der Liter, auf welche ein Gramm-

---

[1]) J. p. Ch. (2) 19, 470. 1879.

Molekel derselben verdünnt war, ist durch eine eingeklammerte Zahl hinter der Formel angegeben; so bedeutet HCl(4) eine Lösung von 36·46 g Chlorwasserstoff in 4 l Wasser. In letzter Reihe ist endlich der Ausdruck $\frac{\xi}{\sqrt{p-\xi}}$ angegeben.

Salzsäure.

Verdünnung	ξ	$\frac{\xi}{\sqrt{p-\xi}}$
H Cl (1)	0·0411	0·0420
H Cl (2)	0·0190	0·0387
H Cl (4)	0·00863	0·0351
H Cl (8)	0·00396	0·0322

Schwefelsäure.

Verdünnung	ξ	$\frac{\xi}{\sqrt{p-\xi}}$
H^2SO^4 (2)	0·0238	0·0241
H^2SO^4 (4)	0·01185	0·0240
H^2SO^4 (8)	0·00600	0·0243
H^2SO^4 (16)	0·00301	0·0244

Für die Normallösung ist $p = 1$ gesetzt worden; bei den anderen wird p demgemäss gleich $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{8}$.

Dividiert man die Zahlen der letzten Spalten beider Tabellen in einander, so erhält man die relative Affinität Schwefelsäure: Salzsäure gleich 0·574, 0·621, 0·693 und 0·758; dieselbe wechselt also mit der Verdünnung. Die volumchemischen Versuche entsprechen einer Verdünnung von etwa 3 l und geben für dieselbe relative Affinität gegen Zink 0·65; das Mittel der Werte für 2 und 4 l beträgt 0·657, zufällig fast identisch. Dass die relative Affinität der Schwefelsäure mit der Verdünnung wächst, hat denselben wahrscheinlichen Grund, wie die Veränderung derselben mit der Basis, nämlich die Bildung saurer Salze (S. 785), welche durch wachsende Wassermengen progressiv zerlegt werden.

Dass letzteres der Fall ist, kann man durch die vorliegende Methode gleichfalls nachweisen und annähernd messen. Ich habe äquivalente Mengen neutraler Sulfate und freier Schwefelsäure in wässerigen Lösungen zusammengebracht und mit Schwefelzink behandelt. Die nachstehende Tabelle enthält die Werte von $\frac{\xi}{\sqrt{1-\xi}}$, welche auf diese Weise erhalten worden sind.

Verdünnung	H^2SO^4	$+K^2SO^4$	$+Na^2SO^4$	$+(NH^4)^2SO^4$	$+MgSO^4$
2 l	0·0241	0·0156	0·0168	0·0171	0·0196
4 l	0·0240	0·0174	0·0186	0·0187	0·0207
8 l	0·0243	0·0187	0·0197	0·0208	0·0218
16 l	0·0244	0·0191	0·0198	0·0219	0·0225

Wie man sieht, wird die Wirkung der freien Schwefelsäure durch den Zusatz von Sulfaten geschwächt, und zwar stärker durch Kalium- als durch Magnesiumsulfat, und stärker bei geringer als bei grosser Verdünnung. Es soll noch betont werden, dass die Reihenfolge des Einflusses ganz dieselbe ist, welche aus den volumchemischen Versuchen (S. 785) erhalten wurde.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass bei gemeinsamer Wirkung zweier Säuren auf Schwefelzink die gebildete Schwefelwasserstoffmenge die Summe der durch die Einzelwirkungen freigemachten Mengen ist. Mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure wurde erhalten:

Verdünnung	ξ beob.	ξ ber.
1 l	0·0327	0·0330
2 l	0·0309	0·0309
4 l	0·0297	0·0293
8 l	0·0282	0·0279

9. **Anwendung des Calciumoxalates.** Bei weiteren Versuchen machte sich die Unbeständigkeit des Schwefelzinks (S. 661) in störender Weise geltend, so dass ich nach einem anderen Versuchsmaterial mit geeigneteren Eigenschaften suchen musste. Als ein solches erwies sich Calciumoxalat, welches, wenn man es mit dem leicht zu erhaltenden Wassergehalt $CaC^2O^4 + H^2O$ benutzt, durchaus konstante Werte liefert.[1]) Daneben hat es die wertvolle Eigenschaft, dass sich die Gleichgewichtszustände mit demselben in kürzester Zeit herstellen; man braucht das Gemenge von Oxalat und Säure nur einige Augenblicke zu schütteln, um alsbald die Menge in Lösung zu bringen, welche sich unter den gegebenen Umständen überhaupt lösen kann.

Die Menge des in Lösung gegangenen Salzes bestimmt man am einfachsten massanalytisch mittelst übermangansauren Kalis. Ist die angewandte Säure indifferent gegen dieses, so kann man die erhaltenen Lösungen unmittelbar titrieren, anderenfalls fällt man das gelöste Oxalat durch Zusatz von Ammoniak und etwas Chlorcalcium oder Ammoniumoxalat.

Zunächst[2]) wurden Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure auf ihr Verhalten gegen Calciumoxalat bei verschiedenen Temperaturen und Verdünnungen untersucht.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 22, 251. 1880.
[2]) J. pr. Ch. (2) 23, 517. 1880.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Werte $\frac{\xi}{\sqrt{1-\xi}}$, indem die wirksame Menge der Säure stets gleich Eins gesetzt wurde.

Salpetersäure.

	1 l	2 l	4 l	8 l
0°	0·0569	0·0522	0·0511	0·0526
20°	0·0832	0·0796	0·0802	0·0835
40°	0·1209	0·1172	0·1188	0·1240
60°	0·1685	0·1662	0·1660	0·1731
80°	0·2248	0·2211	0·2247	0·2363
100°	0·2975	0·2979	0·2992	0·3077

Salzsäure.

	1 l	2 l	4 l	8 l
9°	0·0482	0·0475	0·0483	0·0502
20°	0·0743	0·0748	0·0767	0·0820
40°	0·1103	0·1117	0·1142	0·1217
60°	0·1581	0·1596	0·1627	0·1728
80°	0·2124	0·2165	0·2218	0·2315
100°	0·2924	0·2923	0·2954	0·3046

Schwefelsäure.

	2 l	4 l	8 l	16 l
0°	0·0356	0·0371	0·0405	0·0468
20°	0·0513	0·0547	0·0602	0·0699
40°	0·0703	0·0740	0·0805	0·0931
60°	0·0931	0·0974	0·1044	0·1216
80°	—	0·1230	0·1308	0·1463
100°	—	0·1546	0·1634	0·1782

Wie man sieht, verlaufen die Zahlen sehr gleichmässig. Die Verdünnung hat nur einen geringen Einfluss, welcher sich bald als Schwächung, bald als Stärkung zeigt; über 4 l hinaus wirkt aber die Verdünnung ausnahmelos die lösende Wirkung steigernd.

Was die relativen Affinitäten anlangt, so erhält man, wenn man die der Salpetersäure überall gleich Eins setzt, folgende Werte.

Salzsäure: Salpetersäure.

	1 l	2 l	4 l	8 l
0°	0·848	0·910	0·945	0·963
20°	0·893	0·940	0·956	0·982
40°	0·912	0·954	0·962	0·981
60°	0·939	0·960	0·981	0·998
80°	0·944	0·979	0·987	0·980
100°	0·983	0·979	0·987	0·990

Schwefelsäure: Salpetersäure.

	1 l	2 l	4 l	8 l
0°	0·626	0·711	0·793	0·890
20°	0·616	0·687	0·750	0·836
40°	0·582	0·632	0·678	0·751
60°	0·552	0·586	0·659	0·702
80°	—	0·556	0·582	0·619
100°	—	0·519	0·546	0·579

Während die relative Affinität Salzsäure : Salpetersäure durch Temperatur und Verdünnung nur sehr wenig beeinflusst wird, zeigt sich die der Schwefelsäure veränderlicher und zwar in demselben Sinne, wie schon oben gefunden wurde; sie wächst mit der Verdünnung und nimmt mit steigender Temperatur ab.

Grössere Verschiedenheiten zeigen sich bei stärkeren Konzentrationen. Auf die Erörterung der hier wirksamen Einflüsse kann indessen hier nicht eingegangen werden; das Zahlenmaterial darüber ist in der oben angeführten Abhandlung enthalten.

Auch mit anderen Säuren sind Versuche angestellt worden,[1]) und zwar mit normalen, wie $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen. Die Zahlen sind aus hier nicht zu erörternden Gründen nicht ganz unzweifelhaft, doch sind grössere Fehler ausgeschlossen; sie bedeuten relative Affinitäten.

Relative Affinitäten.

	normal	$^1/_{10}$ normal	(Volumchemisch)
Salpetersäure	1·00	1·00	1·00
Chlorwasserstoff	0·90	0·979	0·98
Bromwasserstoff	0·854	0·990	—
Chlorsäure	0·932	0·998	—
Ameisensäure	0·0233	0·1290	0·039
Essigsäure	0·0094	0·0735	0·0123
Monochloressigsäure	0·046	0·213	0·070
Dichloressigsäure	0·165	0·488	0·33
Trichloressigsäure	0·578	0·899	0·80
Milchsäure	0·037	0·133	0·033
Bernsteinsäure	0·0185	0·0930	0·0145
Äpfelsäure	0·0455	0·1205	0·0282
Weinsäure	0·0578	0·1416	0·052
Citronensäure	0·0275	0·1444	—

Ich habe zum Vergleich die auf volumchemischem Wege erhaltenen Zahlen hinzugefügt. Sie ordnen sich meist zwischen die für normale und $\frac{1}{10}$ normale Lösungen mit Calciumoxalat erhaltenen Zahlen ein,

[1]) J. pr. Ch. (2) 28, 494. 1883.

was sich erwarten liess, da sie in $\frac{1}{5}$ normalen Lösungen gefunden wurden. Die Grössenordnung ist völlig dieselbe, und auch die numerische Übereinstimmung ist so gut, als sich bei der Schwierigkeit der volumchemischen Messungen und der Verschiedenheit der angewandten Methoden nur immer erwarten liess.

Bemerkenswert ist der sehr bedeutende Einfluss, den die Verdünnung auf die relative Affinität der schwachen Säuren hat; die relativen Affinitäten wachsen um das vier- ja fünffache beim Übergang von normalen zu zehnfach verdünnten Lösungen. An späterer Stelle werden die hier obwaltenden Gesetzmässigkeiten näher besprochen werden.

10. **Weitere Beispiele.** Ebenso wie Calciumoxalat verhalten sich andere unlösliche Salze. In den oben angeführten Abhandlungen sind die Messungen enthalten, welche ich mit Zinkoxalat und mit Baryumchromat ausgeführt habe, und welche dieselben Ergebnisse für die relativen Affinitäten der untersuchten Säuren geliefert haben. Ferner sind in neuerer Zeit von O. Huecke und von W. Banthisch[1]) Versuche mit Weinstein und mit den Sulfaten von Calcium, Strontium und Baryum angestellt worden, welche im Wesentlichen die früheren Werte ergaben. Im Einzelnen bleiben vorhandene Abweichungen von geringerem Belang aufzuklären. Dieselben sind nicht so bedeutend, dass sie die Ergebnisse zweifelhaft machen, sie sind aber andererseits insofern von Belang, als sie auf die Erkenntniss von Nebenwirkungen führen, die unter allen Umständen vorhanden sind, aber in dem allgemeinen Ansatz nicht Berücksichtigung gefunden haben.

Drittes Kapitel. Spezifische Affinitätskoeffizienten.

1. **Geschwindigkeits- und Teilungskoeffizienten.** Die Eigenschaft der Säuren, ihre Wirkung nach Massgabe eines bestimmten Koeffizienten auszuüben, ist nicht auf die Salzbildung beschränkt. Es giebt noch zahlreiche weitere Reaktionen, welche durch die Wirkung der Säuren als solche bedingt sind, und bei allen machen sich dieselben Wirkungskoeffizienten der Säuren mit demselben numerischen Wert geltend.

Der erste Fall, welcher in dieser Beziehung untersucht wurde, hat noch einigermassen mit den salzbildenden Affinitäten Zusammenhang. Eine wässerige Lösung von Acetamid verwandelt sich unter dem Ein-

[1]) J. pr. Ch. 29, 49 und 52. 1884.

fluss der Säuren unter Wasseraufnahme in essigsaures Ammoniak, welches durch die vorhandene Säure, wenn diese stark ist, in das entsprechende Ammoniaksalz und freie Essigsäure umgesetzt wird.

Der primäre Vorgang erfolgt also zwischen Acetamid und Wasser:

$$CH^3\,CONH^2 + H^2\,O = CH^3\,COO\,NH^4$$

und die Säure wirkt „prädisponierend", da durch Wasser allein die Umsetzung ausserordentlich langsam erfolgt. Die Erklärung solcher „prädisponierender" Affinitäten bietet vom Standpunkt der Molekulartheorie aus keine Schwierigkeit. In dem vorliegenden Falle haben wir uns zu denken, dass die Molekeln des Acetamids innerhalb der wässerigen Lösung bei ihren mannigfaltigen Bewegungen häufig mehr oder weniger gelockert werden. Bei einem bestimmten Grade der Lockerung ist die chemische Affinität der Bestandteile $CH^3\,CO$ und NH^2 des Acetamids zu dem des Wassers, Hydroxyl und Wasserstoff, gross genug, um die Umwandlung zu bewerkstelligen. Ist gleichzeitig ein Stoff zugegen, welcher zu einem der Zersetzungsprodukte eine grosse Verwandtschaft hat, welcher dieses also mit beträchtlicher Kraft anzieht, so wird ein geringerer Grad der Lockerung der Acetamidmolekel genügen, um den stärkeren trennenden Kräften zu einem Erfolg zu helfen, als wenn bloss Wasser einwirkt. Und zwar wird die Beschleunigung der Wirkung um so beträchtlicher sein, je grösser die Affinität zwischen Ammoniak und der Säure ist, je stärker also diese in dem früher erörterten Sinne sich erweist.

Die Untersuchung der Verschiedenheiten in der Wirkung verschiedener Säuren führt hier nicht, wie in den bisher betrachteten Fällen, auf verschiedene Gleichgewichtszustände, sondern auf verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Beziehung zwischen beiden ist schon früher ausgesprochen worden: bei einer Reaktion zweiter Ordnung verhalten sich die Teilungs- oder Affinitätskoeffizienten wie die Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeitskoeffizienten. Der Satz war allerdings zunächst für ein und denselben Vorgang abgeleitet worden, doch lässt er sich auf Grundlage der empirisch gefundenen Beschaffenheit der Teilungskoeffizienten der Säuren den Basen gegenüber, dass sie Produkte je zweier Koeffizienten sind, von denen einer nur von der Säure, der andere nur von der Basis abhängt (S. 787), in dem gedachten Sinne erweitern.[1])

Der Teilungskoeffizient bei der Einwirkung zweier Säuren A_1 und

[1]) l. c. S. 36.

A_2 auf dieselbe Basis B hat die Form $k = \frac{\varphi(A_1)\psi(B)}{\varphi(A_2)\psi(B)} = \frac{\varphi(A_1)}{\varphi(A_2)}$. Da derselbe gleich der Quadratwurzel aus den beiden Reaktionsgeschwindigkeiten ist, so folgt

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\varphi^2(A_1)}{\varphi^2(A_2)}.$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Einwirkung der Säuren auf irgend welche Basen verhalten sich wie die Quadrate der Teilungskoeffizienten oder relativen Affinitäten. Wie schon erwähnt, lässt sich der Satz empirisch dahin erweitern, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten aller durch Säuren als solche verursachten Reaktionen in demselben Verhältnisse stehen. Durch die Messung irgend eines derartigen Vorganges wird man also gleichfalls zu einer Bestimmung der „Stärke“ der Säuren gelangen.

2. **Die Zerlegung des Acetamids.** Die Umwandlung des Acetamids unter dem Einflusse der Säuren erfolgt in verdünnter Lösung zwar schon bei Zimmertemperatur, indessen so langsam, dass sehr grosse Zeiträume zu genauem Studium des Vorganges erforderlich wären. Mit bequem zu beherrschender Geschwindigkeit vollzieht sich derselbe bei 65°, und bei dieser Temperatur wurden deshalb die meisten Versuche durchgeführt.

In kleine Probierröhrchen wurden je 2 Cc normaler Säurelösung und 1 Cc doppelt normaler Acetamidlösung gebracht, nach erfolgter Vermischung mit Petroleum (zur Verhütung von Verdunstung) überschichtet, verschlossen und in einen Thermostaten gestellt. Um den Gang der Reaktion zu verschiedenen Zeiten beobachten zu können, wurden mehrere, gewöhnlich 9, Röhrchen in gleicher Weise beschickt und gleichzeitig angesetzt. Nach Verlauf einer passenden Zeit wurde je ein Röhrchen aus dem Bade genommen, schnell abgekühlt und auf seine Zusammensetzung untersucht.

Dies geschah mit Hilfe von unterbromigsaurem Natron, welches Reagens nur das entstandene Ammoniak oxydiert, unverändertes Acetamid aber nicht angreift. Der entwickelte Stickstoff liess sich im Azotometer mit genügender Schärfe messen, nachdem durch Versuche ermittelt war, in welchem Verhältnis der als Ammoniak vorhandene und der im Azotometer erscheinende Stickstoff unter den Versuchsbedingungen zu einander stehen, und nachdem eine kleine, durch die Gegenwart des Acetamids bedingte Korrektion gleichfalls ausgewertet war.

Da die Zerlegung des Acetamids durch Säuren eine Reaktion zweiter Ordnung ist, entsprechend z. B. der Gleichung

$$CH^3.CONH^2 + H^2O + HCl = NH^4Cl + CH^3COOH,$$

wobei gleichzeitig äquivalente Mengen des Acetamids und der Säure verschwinden,[1] so gilt für sie die früher abgeleitete Gleichung (S. 627)

$$\frac{x}{A - x} = A.C.\vartheta,$$

wenn, wie stets bei den Versuchen geschah, äquivalente Mengen der beiden Komponenten angewendet werden. Es ist auch schon ein Beispiel für die Übereinstimmung des theoretischen Reaktionsverlaufes mit der Erfahrung angeführt worden (S. 630). Diese Übereinstimmung ist indessen keine allgemeine, weil der Vorgang nicht frei von Nebenreaktionen verläuft. Insbesondere wirkt das sich allmählich bildende Neutralsalz in charakteristischer Weise, indem es, wie bei den Versuchen mit Schwefelzink und Calciumoxalat nach Massgabe seiner Menge die Wirkung der freien Säuren vom Charakter der Chlorwasserstoff- und Salpetersäure erhöht. Aus später zu besprechenden Versuchen geht hervor, dass schwache Säuren umgekehrt durch ihre Neutralsalze eine Schwächung erfahren, die um so beträchtlicher ausfällt, je schwächer die Säure ist. Somit wird bei den Versuchen mit starken Säuren während der Reaktion der Geschwindigkeitskoeffizient nicht konstant sein, sondern mit der Zeit zunehmen; bei schwachen Säuren wird er umgekehrt einen abnehmenden Verlauf zeigen, und nur bei Säuren mittlerer Stärke, speziell bei der Trichloressigsäure ist diese Wirkung so gering, dass der Umwandlungsvorgang der einfachen Annahme des konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten gemäss verläuft.

Um den Vergleich der Beobachtungen mit dem theoretischen Grenzfall des Reaktionsverlaufes, dass der Geschwindigkeitskoeffizient konstant ist, möglichst anschaulich zu machen, sind in der Tafel I die verschiedenen Beobachtungsreihen graphisch dargestellt, indem die Zeiten als Abscissen, die umgewandelten Acetamidmengen als Ordinaten eingetragen sind. Um dabei alle Kurven auf denselben Massstab beziehen zu können, habe ich das Zeitmass für die verschiedenen Säuren verschieden wählen müssen, und zwar so, dass diejenige Zeit jedesmal zur Einheit genommen wurde, bei welcher die Hälfte des vorhandenen Acetamids zersetzt, also $x = \frac{1}{2}A$ war. Alsdann ist nämlich

---

[1]) Die gleichzeitig entstehende Essigsäure übt eine verschwindend kleine Wirkung aus.

$$\frac{\frac{1}{2}A}{A - \frac{1}{2}A} = 1 = A C \vartheta$$

d. h., da die Grösse A bei allen Säuren gleich ist, die Zeit der halbvollendeten Zersetzung ist gleich dem reciproken Wert der Geschwindigkeitskoeffizienten.

Da die Messungen selten gerade in diesem Zeitpunkte ausgeführt waren, habe ich sie aus den drei angrenzenden Messungen nach der bekannten Interpolationsformel

$$t = t_1 \frac{(y - y_2)(y - y_3)}{(y_1 - y_2)(y_1 - y_3)} + t_2 \frac{(y - y_1)(y - y_3)}{(y_2 - y_1)(y_2 - y_3)} + t_3 \frac{(y - y_1)(y - y_2)}{(y_3 - y_1)(y_3 - y_2)}$$

berechnet, wo t die gesuchte Zeit ist, bei welcher die Acetamidmenge y zerlegt ist, während zu den Zeiten $t_1\ t_2\ t_3$ die Mengen $y_1\ y_2\ y_3$ zerlegt waren.

Die nachstehende Tabelle enthält die so ermittelte Zeit der halben Umsetzung in Minuten; neben den Versuchen bei 65° sind solche bei 100° angestellt worden, deren Reaktionsdauer gleichfalls angegeben ist.

	65°	100°	Verhältnis
Salzsäure	72·1	4·98	14·48
Salpetersäure	75·2	5·35	14·06
Bromwasserstoffsäure	74·0	5·14	14·39
Trichloressigsäure	112·8	—	—
Dichloressigsäure	433·7	—	—
Monochloressigsäure	4570	—	—
Ameisensäure	28950	2138	13·55
Milchsäure	29340	2128	13·80
Schwefelsäure	180·0	14·10	12·77
Oxalsäure	1516	118·6	12·80
Weinsäure	13660	929	14·71
Äpfelsäure	35310	—	—
Bernsteinsäure	—	7976	—
Citronensäure	44810	3088	14·53
Phosphorsäure	—	3880	—
Arsensäure	—	4005	—

Es soll im Vorübergehen darauf hingewiesen werden, dass die Verhältnisse der Reaktionsdauer bei 65° und bei 100° ziemlich konstant sind, so dass die Temperatur nur einen geringen Einfluss auf die relativen Geschwindigkeitskoeffizienten hat.

Dividiert man nun die beobachteten Zeiten durch die in der obenstehenden Tabelle verzeichneten, so erhält man Zersetzungskurven, die alle durch denselben Punkt (Zeit = 1, x = 13.30) gehen. Sie fallen

aber nicht in ihrer ganzen Ausdehnung mit der theoretischen Kurve zusammen, die in der Tafel I ausgezogen ist, sondern zeigen die oben besprochenen Abweichungen nach oben wie nach unten. Jedem Versuch entspricht ein Punkt; die beigeschriebene Nummer bezeichnet die zugehörige Säure nach dem untenstehenden Verzeichnis. Die bei 100° ausgeführten Versuche sind mit einem Strich bezeichnet. Man sieht, dass die Kurven Nr. 1, 2 und 3 steiler verlaufen, als die Normalkurve; Nr. 4, Trichloressigsäure, fällt mit ihr zusammen, und die übrigen verlaufen flacher.

Besonders auffällig sind die Abweichungen bei den mehrbasischen Säuren, Nr. 10 bis 17, welche namentlich in ihrem zweiten Teil weit unterhalb der Normalkurve liegen. Die Erklärung liegt nahe: es bilden sich mit dem entstandenen Ammoniak salzsaure Salze, wodurch ein Teil der freien Säure in der Wirkung behindert wird; diese Störung muss namentlich in der zweiten Hälfte des Vorganges, wo die Menge des Ammoniaksalzes immer beträchtlicher wird, besonders deutlich hervortreten.

3. **Vergleich mit den Affinitätskoeffizienten.** Wegen der oben besprochenen Nebenwirkungen liefern die Reciproken der Zeiten halbvollendeter Umsetzung nicht die wahren Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern diese liessen sich erst ermitteln, wenn entsprechend kompliziertere Reaktionsgleichungen aufgestellt, und die in diesen auftretenden neuen Koeffizienten bestimmt würden. Dazu fehlt zur Zeit noch das empirische Material. Da indessen die aus der Teilung einer Basis zwischen zwei Säuren, sowie aus der Zerlegung unlöslicher Salze erhaltenen relativen Affinitäten durch ganz ähnliche Nebenumstände in demselben Sinne beeinflusst werden, so wird, wenn auch keine Identität, so doch eine Analogie der entsprechenden Zahlenreihen zu erwarten sein.

In der nachstehenden Tabelle sind unter I und II die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. die Reciproken der in der vorigen Tabelle verzeichneten Zahlen für 65° und 100° verzeichnet, wobei der Wert für Salzsäure als der grösste gleich Eins gesetzt ist. Unter III und IV stehen die Quadratwurzeln aus diesen Zahlen, welche den relativen Affinitäten der früheren Tabellen (S. 789 und 795) gleich sein sollen; von denselben sind die volumchemischen unter V, die mittelst Calciumoxalat erhaltenen unter VI verzeichnet.

	I	II	III	IV	V	VI
H Cl	1·000	1·000	1·00	1·00	0·98	0·90
$H N O^3$	0·959	0·933	0·98	0·97	1·00	1·00
H Br	0·974	0·969	0·98	0·98	0·95	0·85
$C Cl^3.COOH$	0·639	—	0·80	—	0·80	0·58

	I	II	III	IV	V	VI
$CH Cl^2.COOH$	0·1663	—	0·408	—	0·33	0·165
$CH^2 Cl.COOH$	0·01687	—	0·130	—	0·070	0·046
$H COOH$	0·00266	0·00233	0·0516	0·0483	0·039	0·0233
$CH^3.CH(OH).COOH$	0·00263	0·00234	0·0513	0·0485	0·033	0·037
$CH^3 COOH$	0·00055	—	0·0234	—	0·0123	0·0094
$H^2 SO^4$	0·428	0·353	0·654	0·594	0·667	0·616
$(COOH)^2$	0·0509	0·0420	0·226	0·205	—	—
$C^2 H^2 (OH)^2 (COOH)^2$	0·00564	0·00536	0·0751	0·0732	0·052	0·058
$C^2 H^3 (OH) (COOH)^2$	0·00218	—	0·0467	—	0·0282	0·046
$C^2 H^4 (COOH)^2$	0·00065	0·000624	0·0255	0·0205	0·0145	0·0185
$C^3 H^4 O (COOH)^3$	0·00161	0·00161	0·0401	0·0401	—	0·0275
$H^3 PO^4$	—	0·00128	—	0·0358	—	—
$H^3 As O^4$	—	0·00124	—	0·0353	—	—

Wie man sieht, ist die Grössenordnung der auf so verschiedene Weise erhaltenen Zahlen überall dieselbe; insbesondere schliessen sich die aus den Geschwindigkeitsmessungen am Acetamid erhaltenen Werte vollkommen den durch Gleichgewichtsversuche gefundenen an. Die Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als die verschiedenen Versuchsreihen bei sehr verschiedenen Temperaturen und Verdünnungen ausgeführt sind.

Die vorbeschriebenen Messungen dienen daher zum Nachweis, dass die Säuren in der That ihre Wirkung nach Massgabe bestimmter Koeffizienten ausüben, die von der besonderen Beschaffenheit des chemischen Vorganges unabhängig sind. Sie sind ferner eine experimentelle Bestätigung des von der Theorie geforderten Zusammenhanges zwischen Gleichgewichtszuständen und Reaktionsgeschwindigkeiten, und als solche von allgemeinerer Bedeutung.

4. **Angenäherte Berechnung der wahren Geschwindigkeitskoeffizienten.** In den ersten Augenblicken des chemischen Vorganges haben die Nebenwirkungen den geringsten Einfluss, weil die Stoffe, von denen diese ausgehen, noch nicht, oder nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Man wird daher durch Anwendung der theoretischen Formel auf die erste Beobachtung jeder Reihe zu angenäherten Werten von A C gelangen, welche zwar in demselben Sinne, aber in viel geringerem Masse von dem wahren Geschwindigkeitskoeffizienten abweichen, als die oben beobachteten Geschwindigkeiten der halbvollendeten Zersetzung.

In der nachstehenden Tabelle sind die Zahlen für ϑ, x, A — x und A C[1]) angegeben; die letzte Spalte enthält dieselben Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten bezogen auf den der Salzsäure = 1.

[1]) Zur Vermeidung von Nullen mit 1000000 multipliziert.

		ϑ	x	A — x	A C	Koeff.
Salzsäure	bei 66°	15	442	2238	1317	1·00
"	" 100°	2	665	1995	16670	1·00
Salpetersäure	" 65°	15	425	2255	1258	0·955
"	" 100°	2	651	2009	16200	0·972
Bromwasserstoff	" 65°	15	433	2247	1286	0·976
"	" 100°	2	659	2001	16490	0·989
Trichloressigsäure	" 65°	15	313	2367	881	0·670
Dichloressigsäure	" 65°	30	237	2441	323	0·245
Monochloressigsäure	" 65°	480	420	2255	38·8	0·0295
Ameisensäure	" 65°	2880	446	2214	7·00	0·00532
"	" 100°	120	278	2382	96·8	0·00581
Milchsäure	" 65°	2880	407	2253	6·25	0·00476
"	" 100°	240	416	2244	77·2	0·00464
Essigsäure	" 65°	14400	330	2330	0·984	0·000747
Schwefelsäure	" 65°	15	261	2414	720	0·547
"	" 100°	3	555	2105	8780	0·527
Oxalsäure	" 65°	60	315	2359	222·5	0·169
"	" 100°	15	665	1995	2225	0·134
Weinsäure	" 65°	1440	469	2166	15·90	0·0121
"	" 100°	120	549	2111	217	0·0130
Äpfelsäure	" 65°	1440	314	2348	9·28	0·00704
Bernsteinsäure	" 65°	2880	183	2477	2·57	0·00195
"	" 100°	480	304	2356	2·72	0·00163
Citronensäure	" 65°	1440	349	2311	10·50	0·00797
"	" 100°	240	527	2131	103·3	0·00620
Phosphorsäure	" 100°	15	268	2392	747	0·0449

Ich wiederhole, dass die vorstehend erhaltenen Zahlen für die relativen Geschwindigkeitskoeffizienten nur angenähert sind. Sie sind nur berechnet worden, um mit zuverlässigeren, nach weniger von Nebenumständen beeinflussten Methoden erhaltenen verglichen zu werden. Doch ist es immerhin lehrreich zu sehen, welch grossen Einfluss diese Nebenwirkungen haben, indem die aus den Zeitpunkten der halbvollendeten Zersetzung abgeleiteten Koeffizienten bei den schwachen Säuren bis auf die Hälfte der hier erhaltenen Zahlen, die selbst noch zu klein sind, heruntergehen.

5. **Die Methylacetat-Methode.** Zum Vergleich der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskoeffizienten haben sich die soeben beschriebenen Versuche mit Acetamid insofern als besonders geeignet erwiesen, als sie durch Nebenumstände in gleichem Sinne beeinflusst waren, wie die Gleichgewichtsversuche, so dass diese Nebenumstände einigermassen unschädlich gemacht wurden. Indessen waren auf diesem Wege die wahren Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten für die untersuchten Säuren nur angenähert zu erlangen; sie sind für die starken Säuren zu gross, für die schwachen zu klein gefunden worden.

Von derartigen Fehlern freier ist eine Methode, welche ich 1883 angegeben habe.[1]) Wenn wässerige Lösungen von Äthylacetat, Methylacetat, oder ähnlichen Verbindungen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen werden, so erfahren sie eine sehr langsame Zersetzung in Alkohol und Säure, welche nach zwei bis drei Tagen erst ein Prozent der vorhandenen Estermenge beträgt. Fügt man etwas verdünnte Salpetersäure, Salzsäure, oder irgend eine andere starke Säure hinzu, so ist nach 24 Stunden beinahe die ganze Estermenge zerfallen. Über den Verlauf des Vorganges kann man sich bequem durch Titrieren mit verdünntem Barytwasser unterrichten, indem die Acidität der Flüssigkeit proportional der zersetzten Estermenge zunimmt.

Die Menge der fremden Säure erleidet dabei keine Veränderung; wir haben es also mit einer wohl charakterisierten „Kontaktwirkung" zu thun, bei welcher ein Stoff nur durch seine Gegenwart, ohne dass er sich materiell an der Reaktion beteiligt, zu wirken scheint. Es wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Methylacetat in keinem Augenblicke der Reaktion irgend merkliche Mengen von Chlormethyl vorhanden sind, denn Titrationsversuche mit Silberlösung ergaben stets den vollen Chlorgehalt, während etwa vorhandenes Chlormethyl durch Silbernitrat nicht zerlegt worden wäre.

Thatsächlich findet nun doch wohl hier, wie bei allen ähnlichen „Kontaktwirkungen" eine materielle Teilnahme der Kontaktsubstanz an der Reaktion statt. Es bildet sich in der That durch die Salzsäure auf Kosten des vorhandenen Methylacetats momentan Chlormethyl, welches aber alsbald durch das reichlich vorhandene Wasser in Salzsäure und Methylalkohol gespalten wird, so dass die Menge der ersten keine Verminderung erfährt. Es ist schon früher oft auf die Möglichkeit, katalytische Reaktionen in diesem Sinne zu deuten, hingewiesen worden, doch blieb die Erklärung hypothetisch, da sich für sie kein Nachweis erbringen liess. Die nachstehenden Messungen liefern diesen, indem sie die Abhängigkeit des Vorganges von der spezifischen Natur der Säure, ihrer Verwandtschaft zum Alkoholradikal, abhängig erweisen.

Da während des Vorganges nur die Menge des Esters eine Änderung erleidet, so haben wir es mit einer Reaktion erster Ordnung zu thun, welche nach der Formel

$$\mathrm{l}\,\frac{B}{B - x} = A\,C\,\vartheta$$

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 28, 449. 1883.

verläuft, wo B die Menge des Esters, A die der Säure darstellt. Gegenüber der früher (S. 617) entwickelten Formel kommt hier noch rechts der Faktor A hinzu, weil die Mengen sowohl des Esters wie der Säure auf die Reaktion von Einfluss sind.[1]) Das folgende Beispiel an Jodwasserstoff zeigt, wie genau sich die Erfahrung der Theorie anschliesst.

ϑ	x	$\log.\frac{B}{B-x}$	A C
33	223	0·0733	0·00234
63	389	0·1457	0·00231
93	533	0·2147	0·00231
123	658	0·2857	0.00232
160	786	0·3716	0·00232
200	902	0·4685	0·00234
240	973	0·5406	0·00235
300	1102	0·7122	0·00237
360	1173	0·8477	0·00235
428	1232	1·0088	0·00240
480	1265	1·1249	0·00234
∞	1367	Mittel	0·002341

Die erste Spalte giebt die Zeit in Minuten, x ist die Menge des zersetzten Esters in willkürlichen Einheiten. Die dritte Spalte giebt den Wert $\log.\frac{B}{B-x}$, die vierte denselben, dividiert durch die Zeit, welcher der Theorie nach konstant sein soll und sich auch so erweist.

Was die Bestimmung der Grösse B, der Gesamtmenge des Esters anlangt, so ist, damit $x = B$ wird, eine unendlich lange Zeit erforderlich. Eine kleine Rechnung lehrt indessen, dass schon in verhältnismässig kurzer Zeit ein Zustand eintritt, welcher praktisch mit dem nach unendlich langer Zeit eintretenden identifiziert werden kann. Nach der Formel verhalten sich die Zeiten ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3, in welchen folgeweise 0·5, 0·99 und 0·999 des Esters zersetzt sind, wenn die Gesamtmenge $B = 1$ gesetzt wird, wie

$$\log. 1 - \log. (1 - 0{\cdot}5) = 0{\cdot}3010 = C\,A\,\vartheta_1$$
$$\log. 1 - \log. (1 - 0{\cdot}99) = 2{\cdot}0000 = C\,A\,\vartheta_2$$
$$\log. 1 - \log. (1 - 0{\cdot}999) = 3{\cdot}000 = C\,A\,\vartheta_3.$$

[1]) Dieses Beispiel zeigt besonders deutlich, wie nur die Betrachtung der wirksamen Mengen für die Form des Reaktionsverlaufes richtige Resultate giebt. Nach van't Hoffs Betrachtungsweise hätten wir es hier mit einer unzweifelhaft bimolekularen Reaktion zu thun, während der Verlauf derselben ebenso unzweifelhaft der einer „unimolekularen" ist. Es kommt für die Formel des Reaktionsverlaufes eben nur die reale Änderung der Stoffe durch die Reaktion, und nicht die immer hypothetisch bleibende Molekularbeziehung in Betracht.

Nehmen wir die Zeit ϑ_1 der halben Zersetzung als Einheit, so wird $CA = 0{\cdot}3010$ und $\vartheta_2 = 6{\cdot}64\,\vartheta_1$, $\vartheta_3 = 9{\cdot}97\,\vartheta_1$. Nach einer Zeit, welche 6·64 mal länger ist, als die der halben Zersetzung, bleibt noch 1 Prozent, nach der 9·97fachen Zeit bleibt nur noch $\frac{1}{10}$ Prozent unzersetzt. Da die Genauigkeit der Messungen die letztere Grenze nicht erreicht, so lässt sich als Regel annehmen, dass in einer Zeit, welche zehnmal so lang ist, als die zur halben Zersetzung erforderliche, der Endzustand praktisch erreicht ist. In dem mitgeteilten Beispiel hat x die Hälfte des Grenzwertes in etwa 140 Minuten erreicht; nach 1400 Minuten oder rund 24 Stunden ist somit der Endzustand eingetreten; auch habe ich mich überzeugt, dass der Titer solcher Flüssigkeiten sich nach 24 Stunden nicht mehr ändert.

6. **Prüfung der Formel.** Bei veränderlichen Estermengen und konstanten Säuremengen muss sich der Geschwindigkeitskoeffizient C in erster Annäherung unabhängig von jener ergeben. Denn die Formel (S. 804) lässt sich schreiben

$$\log. \frac{B}{B - x} = \log. \frac{1}{1 - \frac{x}{B}} = A\,C\,\vartheta;$$

es müssen also x und B proportional bleiben. Kleine Abweichungen können eintreten, weil das Mittel, in welchem der Vorgang verläuft, bei verschiedenen Estermengen etwas verschieden ist, und dadurch der Geschwindigkeitskoeffizient kleine Änderungen erfährt.

Die Versuche wurden angestellt, indem je 10 Cc normaler Salzsäure mit 2, 1, 0·5 und 0·3 Cc Methylacetat versetzt und auf 15 Cc aufgefüllt wurden. Die Messungen ergaben:

Methylacetat	B	A C
2 Cc	2596	0·002419
1 ,,	1434	0·002196
0·5 ,,	766	0·002071
0·3 ,,	466	0·001999

Der Koeffizient C bleibt also nicht konstant, sondern nimmt mit abnehmender Estermenge gleichfalls ab. Indessen sind die Versuche nicht ganz zweckentsprechend angestellt, weil bei ihnen die Wassermenge veränderlich war. Zweckmässiger wäre es gewesen, zu gleichen Volumen der Säure das Methylacetat einfach hinzuzufügen. Denn für die wirksame Menge der Säure kann offenbar nur der vom Methylacetat nicht eingenommene Teil des Gesamtvolums in Betracht gezogen werden, während oben das Gesamtvolum gleich gemacht wurde. Korrigiert man

die Werte durch Multiplikation mit $\frac{13}{15}$, $\frac{14}{15}$, $\frac{14 \cdot 5}{15}$ und $\frac{14 \cdot 7}{15}$, so erhält man folgende Zahlen: CA = 0·002097, 0·002051, 0·001996 und 0·001996. Die frühere Veränderlichkeit ist sehr zurückgegangen, sie beträgt bei einer Änderung der Methylacetatmenge von 20 zu 3, also auf fast ein Siebentel, nur noch fünf Prozent. Man kann somit die Proportionalität zwischen x und B und die Unabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten von der Estermenge als innerhalb ziemlich weiter Grenzen stattfindend ansehen.

Die Werte von B sind nicht der hinzugefügten Estermenge proportional. Dividiert man die Zahlen der ersten Spalte in die der zweiten, so erfordert je 1 Cc Methylacetat nach abgeschlossener Zersetzung 1298, 1434, 1532 und 1553 Baryt. Daraus geht hervor, dass nicht alles Methylacetat unter den Versuchsumständen zersetzt wird, wenigstens in den konzentrierteren Lösungen; in der That findet man bei der Zerlegung von 1 Cc dieses Methylacetats mit überschüssigem Barytwasser, wobei aller Ester zerfällt, das Äquivalent 1570. Somit müsste streng genommen auf die Versuche nicht die einfache Formel der Reaktion erster Ordnung angewendet werden, sondern eine verwickeltere Formel für zwei entgegengesetzt verlaufende Vorgänge zweiter Ordnung. Indessen lehrt eine entsprechende Rechnung, dass wegen der Kleinheit des Koeffizienten der Rückbildung der Unterschied innerhalb der Fehlergrenzen bleibt.

7. **Andere Lösungsmittel.** Wenn man an Stelle des Wassers ein anderes „indifferentes“ Lösungs- und Verdünnungsmittel anwendet, so ändern sich, wie zu erwarten ist, die Reaktionsgeschwindigkeiten. Wendet man Aceton an, so hält sich die Änderung innerhalb sehr enger Grenzen. Es wurden je 5 Cc zweifach normaler Salpetersäure mit je 2 Cc Methylacetat und wechselnden Mengen Aceton auf je 15 Cc verdünnt und folgende Konstanten beobachtet.

Aceton	Geschwindigkeitskonstante	B
0	0·002470	2475
1 Cc	0·002539	2313
2 „	0·002600	2156
4 „	0·002609	1864
6 „	0·002611	1581
8 „	0·002626	1255

Die Konstante nimmt, wenn fast $^2/_3$ des Wassers durch Aceton ersetzt ist, nur um 5 Prozent zu. Dies ist um so bemerkenswerter, als die zersetzbare Estermenge B gleichzeitig bis auf die Hälfte herabgeht,

und zwar nahe proportional dem Acetonzusatz. Dies Verhalten ist wertvoll für die Untersuchung solcher Säuren, welche sich nicht genügend in reinem Wasser, wohl aber in acetonhaltigem lösen, wie z. B. die Mehrzahl der aromatischen Säuren.

Bei der Anwendung von Methylalkohol statt des Acetons ändert sich der Geschwindigkeitskoeffizient in hohem Masse, indem er bei 8 Cc derselben in 15 Cc Flüssigkeit bis fast auf den dreifachen Wert ansteigt. Methylalkohol lässt sich daher nicht als Lösungsmittel brauchen. Noch weniger ist Äthylalkohol geeignet, da derselbe mit der freiwerdenden Essigsäure Äthylacetat bildet, wodurch die Reaktionsgleichung ungültig wird. Genaueres darüber findet sich in der angeführten Abhandlung.[1])

8. **Verdünnung der Säure.** Schliesslich ist noch geprüft worden, wieweit die Annahme zulässig ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der wirksamen Menge der freien Säure ist. Es wurden folgeweise 10, 5, 2, 1 Cc normaler Salzsäure mit 1 Cc Methylacetat auf 15 Cc. gebracht; die wirksamen Mengen A sind also folgeweise $\frac{10}{15}$, $\frac{5}{15}$, $\frac{2}{15}$ und $\frac{1}{15}$. Es wurde gefunden

C A	C
0·002412	0·003618
0·001153	0·003459
0·000454	0·003405
0·0002233	0·003350

Die Verdünnung hat also einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante, doch ist derselbe unbeträchtlich, denn bei einem Verdünnungsverhältnis von 1:10 nimmt die Konstante nur um 7 Prozent ab. Man darf freilich das Ergebnis nicht ohne weiteres verallgemeinern, doch genügt es, dass Versuche, welche mit nicht ganz äquivalenten Säurelösungen angestellt sind, der Formel entsprechend auf vergleichbare Werte reduziert werden können.

9. **Geschwindigkeitskoeffizienten verschiedener Säuren.** Nach der eben beschriebenen Methode wurden zahlreiche Säuren auf ihre Geschwindigkeitskoeffizienten untersucht, indem immer je 10 Cc normaler Säure und 1 Cc Methylacetat auf 15 C verdünnt wurden. Die Temperatur war 26°. Die Tabelle giebt zunächst die Werte CA, die zur Vermeidung überflüssiger Nullen mit 10000 multipliziert sind, und sodann die relativen Koeffizienten, bezogen auf Salzsäure = 1·00.

[1]) l. c. 463.

	I	II	III
Chlorwasserstoff	24·12	1·00	1·00
Bromwasserstoff	23·70	0·983	0·976
Jodwasserstoff	23·33	0·963	—
Salpetersäure	22·06	0·915	0·955
Chlorsäure	22·78	0·944	—
Schwefelsäure	13·19	0·547	0·547
Methylschwefelsäure	24·30	1·007	—
Äthylschwefelsäure	23·80	0·987	—
Propylschwefelsäure	23·63	0·980	—
Isobutylschwefelsäure	23·41	0·971	—
Amylschwefelsäure	23·08	0·959	—
Äthylsulfonsäure	23·61	0·979	—
Isäthionsäure	23·57	0·978	—
Benzolsulfonsäure	23·94	0·991	—
Ameisensäure	0·316	0·01310	0·0053
Essigsäure	0·0833	0·00345	0·00075
Propionsäure	0·0733	0·00304	—
Buttersäure	0·0721	0·00299	—
Isobuttersäure	0·0646	0·00264	—
Monochloressigsäure	1·036	0·0430	0·0295
Dichloressigsäure	5·56	0·2304	0·245
Trichloressigsäure	16·45	0·6820	0·670
Milchsäure	0·2172	0·00901	0·0048
Oxyisobuttersäure	0·3031	0·00921	—
Trichlormilchsäure	1·665	0·0690	—
Brenztraubensäure	1·616	0·0670	—
Oxalsäure	4·21	0·1746	0·169
Malonsäure	0·692	0·0287	—
Bernsteinsäure	0·1194	0·00496	0·00195
Äpfelsäure	0·2851	0·01181	0·0070
Weinsäure	0·5540	0·02296	0·0121
Traubensäure	0·5540	0·02296	—
Citronensäure	0·4753	0·01635	0·0080

In der dritten Spalte habe ich die aus den Acetamid-Versuchen berechneten angenäherten Werte der wahren Geschwindigkeitskoeffizienten verzeichnet. Für stärkere Säuren stimmen die Zahlen vorzüglich, obwohl die einen bei 26°, die anderen bei 65° gefunden wurden, und für die schwachen Säuren weichen sie in dem erwarteten Sinne ab, indem sie sämtlich kleiner sind, als die nach der Methylacetat-Methode erhaltenen. Bei ihnen ist die verzögernde Wirkung der Neutralsalze so enorm gross (s. w. u.), dass selbst die geringen, in der ersten Periode des Vorganges gebildeten Mengen einen bedeutenden Einfluss ausüben.

Indessen geht auch aus diesem Vergleich mit Sicherheit hervor,

dass man es in der That bei all den verschiedenartigen bisher betrachteten chemischen Vorgängen immer mit denselben, zahlenmässig bestimmten Eigenschaften der Säuren zu thun hat. Die Beziehungen dieser zur chemischen Zusammensetzung und Konstitution der Säuren, welche von grossem Interesse sind, sollen später in einem besonderen Kapitel behandelt werden.

10. **Die Inversion des Rohrzuckers.** Durch den Einfluss freier Säuren erfährt Rohrzucker eine Spaltung unter Wasseraufnahme, ohne dass scheinbar die Säure sich bei dem Vorgange beteiligt. Man ist noch nicht imstande, sich über die Ursache dieses Vorganges ähnlich klare Vorstellungen zu machen, wie über die der „katalytischen“ Zerlegung des Methylacetats, doch ist wohl die Vermutung berechtigt, dass beide Vorgänge nicht nur äusserlich, sondern auch innerlich sich ganz ähnlich sind. Auch hier ist es die Verwandtschaft der Säuren zu den alkoholischen Hydroxylen der Dextrose und Lävulose, der Spaltungsprodukte des Rohrzuckers, welche prädisponierend in dem früher (S. 804) dargelegten Sinne wirkt und die Zersetzung bedingt.

Schon Biot, welchem wir die grundlegenden Beobachtungen über diesen Vorgang und die begleitenden Änderungen im Drehungsvermögen der Polarisationsebene verdanken, hat auf das Interesse hingewiesen, welches vergleichende Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Säuren haben würden. Auch ist, wie schon früher berichtet wurde, der Vorgang der Zuckerinversion derjenige, an welchem 1850 zuerst von Wilhelmy das Grundgesetz der chemischen Wirkung in der Zeit erkannt wurde.

Die Verwertung der Inversionsvorgänge zur Erforschung von Affinitätseigenschaften der invertierenden Säuren wurde 1862 von Löwenthal und Lenssen[1]) angestrebt. Diese Autoren hatten „das Ziel vor Augen, die Affinitätsgrössen der Körper in Zahlen ausgedrückt zu ermitteln“, doch muss man sagen, dass sie zwar auf richtigem Wege zu diesem Ziele sich befanden, dieses jedoch nicht erreicht haben.

Der wesentlichste Mangel ihrer, im übrigen an richtig beobachteten Thatsachen überaus reichen Abhandlung ist der Mangel einer Masszahl der von ihnen beobachteten Wirkungen. Nachdem schon zwölf Jahre früher Wilhelmy das Gesetz der Einwirkung der Säuren auf Zucker völlig erkannt hatte, machen Löwenthal und Lenssen, offenbar unbekannt mit jener Arbeit, gar keinen Versuch, ein derartiges Gesetz aufzusuchen. Ihre Messungen sind daher, trotz der im übrigen genauen

---

[1]) J. pr. Ch. 85, 321 und 401. 1862.

Ausführung, von wesentlich qualitativer Beschaffenheit geblieben. Sie können, indem sie stets vergleichbare Versuche durchführen, wohl urteilen ob eine Säure stärker, schwächer oder gleich einer anderen wirkt, nicht aber die vorhandenen Verschiedenheiten in exaktem Mass ausdrücken. Auch arbeiten sie bei den wechselnden Temperaturen des Laboratoriums, so dass die aus ihren Angaben noch mögliche Berechnung der Inversionskoeffizienten keinen grossen Wert beanspruchen könnte.

Die angewandte analytische Methode bestand in der Titration mittelst Fehlingscher Lösung, wobei die üblichen Vorsichtsmassregeln sorgfältig eingehalten wurden. Die Ergebnisse sind in der Kürze folgende.

Bei der Einwirkung verschieden konzentrierter Schwefelsäurelösungen (ein Äq. in 8 bis 125 l) waren die in gleichen Zeiten invertierten Zuckermengen der Konzentration nahe proportional, nur in den verdünnteren Lösungen machte sich eine etwas stärkere Wirkung geltend. Säure von konstantem Gehalt invertierte von verschiedenen Zuckermengen in gleichen Zeiten proportionale Anteile; wurde endlich bei konstantem Verhältnis von Säure und Zucker die Wassermenge geändert, so geschieht in etwas konzentrierteren Lösungen die Umwandlung umgekehrt proportional der Wassermenge; in verdünnteren ist die Wirkung verhältnismässig stärker.

Für den Verlauf der Inversion in der Zeit glaubten die Autoren zu finden, dass die in gleichen Zeiten gebildeten Mengen erst zu- und dann abnehmen; das Ergebnis ist irrtümlich und wahrscheinlich durch Temperaturschwankungen hervorgerufen. Dass mit steigender Temperatur die Wirkung schnell zunimmt, wurde gleichfalls festgestellt.

Vergleichende Versuche mit den einbasischen Mineralsäuren Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chlorsäure und Salpetersäure ergaben, dass äquivalente Lösungen derselben gleiche Wirkung üben, während Oxalsäure, Phosphorsäure und Essigsäure zunehmend schwächer invertieren.

Die Neutralsalze, auch die sauer reagierenden, wie Manganchlorid, Zinksulfat u. s. w. haben gar keine invertierende Wirkung. Setzt man aber irgend welche Chloride zu Salzsäure, so invertiert diese stärker, als in reinem Zustande. Es ist dies der erste Fall, wo diese spezifische Wirkung der Neutralsalze auf die gleichnamigen Säuren konstatiert wurde.

Von einzelnen Ergebnissen ist anzuführen, dass die Erhöhung der Wirkung der Salzsäure mit steigender Chlorcalciummenge zunahm, und zwar in stärkerem Verhältnis, als diese; ein Wechsel der Zuckermenge

bringt eine proportionale Änderung der Glycosemenge hervor. Mit steigender Temperatur nimmt der Einfluss des Neutralsalzes ab.

Auch andere Neutralsalze wirken in demselben Sinne, so wird Salpetersäure durch Kaliumnitrat, Jodwasserstoffsäure durch Jodkalium, Chlorsäure durch Baryumchlorat gesteigert. Vergleiche zwischen verschiedenen Chloriden ergaben, dass Manganchlorür stärker wirkt, als Chlorbaryum, dieses stärker als Chlorstrontium, und dieses wieder stärker als Chlorcalcium. Bromwasserstoff wird mehr durch Brombaryum gesteigert, als Chlorwasserstoff durch Chlorbaryum.

Wird auf ein Äquivalent Säure nur ein Äquivalent Neutralsalz bei beträchtlicher Verdünnung (25 l) genommen, so ist die steigernde Wirkung des letzteren verschwindend gering.

Eisenchlorid invertiert Rohrzucker, ist also durch Wasser teilweise gespalten und die Zersetzung nimmt mit steigender Wassermenge zu. Borsäure wirkt auf Chlorwasserstoff schwächend ein, verhält sich also wie eine schwache Basis; arsenige Säure hat keinen Einfluss. Chloraluminiumlösung invertiert sehr wenig, erleidet also durch Wasser nur eine ganz geringe Spaltung.

Eine wässerige Lösung von Zinnchlorid wirkt wie eine äquivalente Salzsäurelösung; das Zinndioxyd hat also gar keine basischen Eigenschaften.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der einbasischen Säuren steht das der mehrbasischen, von denen Schwefelsäure untersucht wurde. Die neutralen Sulfate vermindern die invertierende Wirkung, und zwar sowohl Kalium- wie Magnesium-, Zink- und selbst Aluminiumsulfat. Ferrisulfat äusserte keine merkliche Wirkung. Versuche mit wechselnden Verhältnissen zwischen Schwefelsäure und Sulfaten brachten die Autoren zu der Folgerung, dass die Bildung saurer Salze nicht die Ursache dieser Wirkung sei, doch erklären sich die von denselben beobachteten Thatsachen aus der ihnen unbekannten teilweisen Zersetzung der sauren Salze durch das Wasser.

Ähnlich verhält sich die dreibasische Phosphorsäure. Das Mononatriumphosphat NaH^2PO^4, welches auf Lackmus deutlich sauer reagiert, wirkt auf Zucker gar nicht ein und geringe Mengen derselben, zu freier Phosphorsäure gesetzt, schwächen die Wirkung derselben.

Auch schweflige Säure wird durch neutrales Sulfit geschwächt.

Das ist die Summa der von Löwenthal und Lenssen ausgeführten Untersuchungen. Wie man sieht, ist eine grosse Mannigfaltigkeit von Affinitätserscheinungen berührt und eine entsprechende Zahl wichtiger Thatsachen festgestellt worden, deren Neubearbeitung auf der exakten

Grundlage des Wilhelmyschen Gesetzes eine dankbare Aufgabe wäre. Die Autoren selbst haben ihr Beobachtungsmaterial nur in unvollständiger Weise ausnutzen können; auch beschränken sie sich in der Anwendung desselben auf Affinitätsprobleme auf wenige Bemerkungen.

11. **Identität der Inversionskoeffizienten der Säuren mit ihren allgemeinen Wirkungskoeffizienten.** In der oben mitgeteilten Arbeit über die Katalyse des Methylacetates hatte ich[1]) die Vermutung ausgesprochen, dass die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren ebenso wie jede andere Säurewirkung von den Verwandtschaftsgrössen derselben abhängig sei. Durch eine später veröffentlichte Arbeit[2]) hat sich diese Vermutung vollständig bestätigen lassen.

Der Inversionsverlauf wurde, wie schon von Wilhelmy, durch Beobachtung im Polarisationsapparat gemessen, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die Änderung der Drehung wirklich proportional dem Gehalt an invertiertem Zucker ist. Die Berechnung der Beobachtungen ist schon an einem früheren Beispiel (S. 617) auseinandergesetzt worden, so dass auch hier keine Ergänzung erforderlich ist. Zu den Versuchen dienten normale Lösungen der Säuren, welche mit je einem gleichen Volum einer etwa 25prozentigen Zuckerlösung vermischt und in einem Thermostat auf 25° gehalten wurden. Zur Beobachtung wurde ein mit einem Wassermantel umgebenes Rohr benutzt, durch welches beständig Wasser von gleichfalls 25° strömte.

In der nachstehenden Tabelle stehen unter I die Inversionskoeffizienten $CA = \frac{1}{\vartheta} \log. \frac{B}{B - x}$ mit 10000 multipliziert, unter II dieselben, bezogen auf Salzsäure = 1. Unter III sind endlich die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion mit Methylacetat verzeichnet.

	I	II	III
Chlorwasserstoff	21·87	1·000	1·000
Bromwasserstoff	24·38	1·114	0·983
Salpetersäure	21·87	1·000	0·915
Chlorsäure	22·61	1·035	0·944
Schwefelsäure	11·72	0·536	0·547
Äthylschwefelsäure	21·86	1·000	0·987
Isäthionsäure	20·07	0·918	0·978
Äthylsulfonsäure	19·93	0·912	0·979
Benzolsulfonsäure	22·82	1·044	0·991
Ameisensäure	0·335	0·0153	0·0131
Essigsäure	0·0876	0·00400	0·00345

[1]) J. pr. Ch. (2) 28, 495, Anmerkung. 1883.

[2]) J. pr. Ch. (2) 29, 385. 1884.

	I	II	III
Isobuttersäure	0·0733	0·00335	0·00264
Monochloressigsäure	1·059	0·0484	0·0430
Dichloressigsäure	5·93	0·271	0·230
Trichloressigsäure	16·47	0·754	0·682
Glycolsäure	0·286	0·0131	—
Milchsäure	0·233	0·0107	0·00901
Methylglycolsäure	0·397	0·0182	—
Äthylglycolsäure	0·300	0·0137	—
Methylmilchsäure	0·304	0·0139	—
Diglycolsäure	0·583	0·0267	—
Brenztraubensäure	1·419	0·0649	0·0670
Glycerinsäure	0·375	0·0172	—
Oxyisobuttersäure	0·232	0·0106	0·00921
Oxalsäure	4·00	0·1857	0·1746
Malonsäure	0·674	0·0308	0·0278
Bernsteinsäure	0·1192	0·00545	0·00496
Brenzweinsäure	0·234	0·01072	—
Äpfelsäure	0·278	0·0127	0·0118
Citronensäure	0·377	0·0172	0·0164
Phosphorsäure	1·357	0·0621	—
Arsensäure	1·052	0·0481	—

Die Übereinstimmung der Spalten II und III beweist wiederum, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten ganz verschiedener, durch Säuren verursachter Reaktionen denselben Wert haben. Den früher besprochenen Methoden reiht sich die Inversionsmethode als gleichwertiges Verfahren der Affinitätsmessung an und übertrifft die meisten derselben darin, dass sie von Nebenwirkungen nahezu frei erscheint.

Auch hier muss ich in betreff eingehender Betrachtung der Zahlenwerte der Inversionskoeffizienten auf ein späteres Kapitel verweisen.

12. **Einfluss der Neutralsalze.** Löwenthal und Lenssen hatten, wie schon erwähnt wurde, zuerst einen Einfluss der Neutralsalze auf die Affinitätswirkungen der Säuren bemerkt. Während bei zweibasischen Säuren die eintretende Verminderung der Inversionsgeschwindigkeit sich leicht aus der Bildung saurer Salze erklären liess, war die Steigerung der Wirkung, welche die starken einbasischen Säuren erfahren, um so unerklärlicher, als sonst keinerlei Wechselwirkung zwischen den einbasischen Säuren und ihren Neutralsalzen bekannt ist, die sich durch thermische oder ähnliche Vorgänge verraten hätte. Dennoch zeigt sich dieser Einfluss der Neutralsalze in ganz allgemeiner Weise, und ist keineswegs auf den einzigen Inversionsvorgang beschränkt. Ich machte die ersten Erfahrungen darüber bei meinen Versuchen mit Schwefelzink (S. 661). Während Salzsäure die in der nachstehenden Tabelle

in erster Spalte verzeichneten Mengen Schwefelzink zersetzte, löste sie bei Gegenwart von Chlornatrium weit mehr; der Einfluss nimmt aber mit zunehmender Verdünnung schnell bis zur Unmerklichkeit ab.

Verdünnung	H Cl	H Cl + Na Cl	Verhältnis
1 l	4·11	6·66	1·64
2 l	3·80	4·45	1·17
4 l	3·45	3·70	1·07
8 l	3·17	3·21	1·00

Bei den später angewandten Methoden hat sich derselbe Einfluss stets wiedergefunden, und ich habe die Gesetze, denen er unterworfen ist, mittelst des Calciumoxalat-Verfahrens zu erforschen gesucht.[1]) Es wurde Salpetersäure mit verschiedenen Nitraten im Verhältnis von 1 : $^1/_4$, $^1/_2$, 1 und 2 Äquivalenten zusammengebracht und das Ganze auf 1, 2, 4 und 8 l verdünnt; ebensolche Versuche wurden mit Salzsäure und Chloriden angestellt. Zur Verwendung gelangten die Salze von Kalium, Natrium, Ammonium und Magnesium. Schliesslich wurden gleiche Versuche ausgeführt, in denen statt des Calciumoxalates Zinkoxalat zur Verwendung gelangte.

Die Ergebnisse dieser Messungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass alle untersuchten Nitrate und Chloride die Wirkung der freien Säuren steigern, und zwar am meisten die Kalisalze, etwas weniger und unter sich fast gleich die Natron- und Ammoniaksalze, und am schwächsten die Magnesiasalze. Bei zunehmender Verdünnung nimmt die Wirkung ab, mit Ausnahme der Kombination Salzsäure-Chlormagnesium, bei welcher das Umgekehrte stattfindet. Die Nitrate und Chloride wirken nahezu gleich stark; beim Calciumoxalat sind die ersteren etwas überlegen, beim Zinkoxalat die letzteren.

Mit zunehmender Menge des Neutralsalzes steigert sich der Einfluss desselben, und zwar in den meisten Fällen sehr annähernd proportional. Als Beispiel gebe ich die nachstehende Tabelle, in welcher, um den Einfluss des Neutralsalzes möglichst deutlich hervortreten zu lassen, die von der reinen Säure gelösten Mengen für jede Verdünnung als Einheit gewählt sind. Die Zahlen beziehen sich auf Salpetersäure und Kaliumnitrat mit oxalsaurem Kalk; die von der reinen Säure gelöste Menge beträgt durchschnittlich 7 Prozent des Äquivalents. Die Temperatur war etwa 18°.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 23, 209. 1880.

$HNO^3 + mKNO^3$

	1 l		2 l		4 l		8 l	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
m = 0	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000
1/4	1·121	1·119	1·074	1·071	1·042	1·042	1·025	1·029
1/2	1·231	1·238	1·139	1·141	1·085	1·083	1·054	1·057
1	1·477	1·477	1·272	1·282	1·172	1·166	1·125	1·114
2	1·959	1·954	1·574	1·564	1·324	1·332	1·224	1·228

Unter „ber." stehen die unter der Voraussetzung genauer Proportionalität zwischen der Menge des Neutralsalzes und der Steigerung der Wirkung berechneten Zahlen; sie stimmen auf das beste mit der Beobachtung überein.

Zur Erklärung der Erscheinung geben diese Versuche keine Anhaltspunkte. Für die rechnerische Berücksichtigung derselben ist indessen die erwähnte Proportionalitätsbeziehung von grosser Bedeutung.

Die vorstehend besprochenen Versuche über die Beeinflussung der Wirkung freier Säuren durch ihre Neutralsalze erstrecken sich nur auf wenige Säuren und gestatteten daher nicht eine umfänglichere Betrachtung des Gegenstandes. Diese Lücke ist von J. Spohr ausgefüllt worden [1]), welcher den Einfluss der Kalisalze in einer grösseren Anzahl von Fällen untersuchte. Die nachstehende Tabelle giebt die Inversionskoeffizienten $CA = \log. \frac{B}{B - x}$ für viertel-normale Lösungen bei 25°, und zwar in erster Linie für die reinen Säuren, in zweiter für dieselben bei Gegenwart einer äquivalenten Menge ihrer Kalisalze. In der dritten Reihe ist das Verhältnis beider Zahlen angegeben.

	I	II	III
Bromwasserstoff	9·67	10·78	1·12
Chlorwasserstoff	9·13	9·86	1·08
Benzolsulfonsäure	9·08	9·88	1·09
Salpetersäure	8·82	9·46	1·07
Isäthionsäure	8·65	9·08	1·05
Äthylsulfonsäure	8·65	8·97	1·04
Trichloressigsäure	7·32	6·83	0·93
Unterphosphorige Säure	3·55	1·89	0·532
Dichloressigsäure	3·37	1·82	0·540
Monochloressigsäure	0·723	0·082	0·113
Essigsäure	0·067	0·0017	0·025

Wie man sieht, ist die Steigerung der Wirkung einbasischer Säuren keine allgemeine Erscheinung. Sie findet nur bei den stärksten Säuren

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 32, 32. 1885.

statt, und geht bei den schwächeren von der Trichloressigsäure ab in eine Schwächung über, welche bei den sehr schwachen Säuren einen ausserordentlich hohen Grad erreicht. Von der Wirkung der Essigsäure verschwinden durch die Gegenwart einer äquivalenten Menge von essigsaurem Kali 97·5 Prozent, und nur $\frac{1}{40}$ der früheren Wirkung bleibt bestehen.

Wie schon angedeutet, hängt die Erscheinung in augenfälligster Weise von der Stärke der Säure ab. Die Zahlen der drei Spalten gehen völlig parallel; trägt man die Koeffizienten der Säuren (I) als Ordinaten, die der Säuren II plus Neutralsalz (II) als Abscissen in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem, so erhält man eine regelmässige Kurve von der Form eines Hyperbelastes, wie die beistehende Fig. 45 ausweist, wo die ausgezogene Linie die entsprechenden Punkte verbindet. Mit Hilfe derselben könnte man für jede andere einbasische Säure, freilich zunächst nur bei derselben Gesamtverdünnung von 41 und der Temperatur von 25°, die Wirkung eines äquivalenten Zusatzes von neutralem Kalisalz voraus bestimmen.

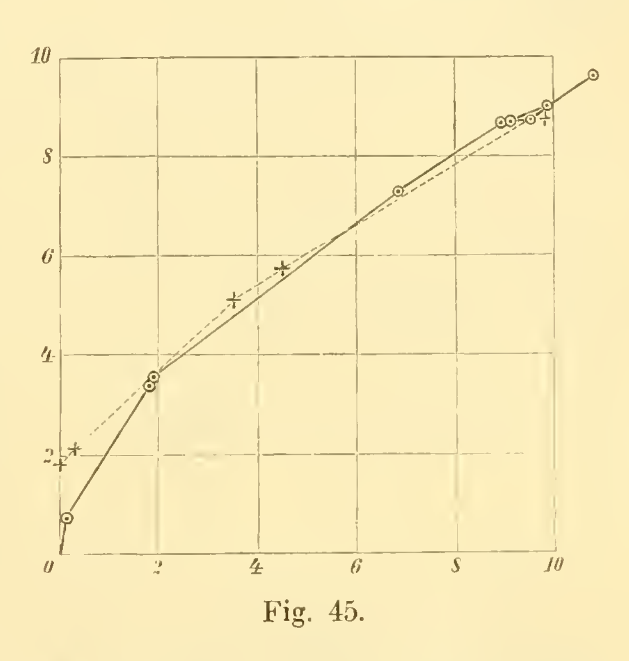


Fig. 45.

Charakteristisch verschieden von den einbasischen Säuren verhalten sich die mehrbasischen. Die gefundenen Zahlen sind

	I	II	III
Methylendisulfonsäure	8·79	9·67	1·10
Selensäure	5·70	4·46	0·78
Schwefelsäure	5·13	3·52	0·68
Oxalsäure	2·14	0·32	0·052
Phosphorige Säure	1·86	0·003	0·002

Versucht man diese Zahlen in die Kurve der einbasischen Säuren einzuordnen, so überzeugt man sich, dass das zwar für die stärkeren Säuren noch einigermassen anginge, für die schwächeren von der Oxalsäure ab aber jedenfalls nicht mehr. Die zugehörigen Werte sind in der Fig. 45 gleichfalls eingetragen und durch die gestrichelte Linie verbunden; man sieht, dass der untere Teil der Kurve bedeutend oberhalb der einbasischen Säuren liegt.

Die daraus zu ziehende Schlussfolgerung liegt nahe; neben der spezifischen Wirkung der Neutralsalze macht sich die Bildung saurer Salze geltend, welche um so ausgeprägter erscheint, je schwächer die Säure ist. Besonders charakteristisch ist dabei, dass die Methylendisulfonsäure $CH^2(SO^2OH)^2$, welche ihrer Konstitution nach notwendig zweibasisch sein muss, aber keins der Derivate zweibasischer Säuren, weder saure Salze, noch Estersäuren, noch Aminsäuren u. s. w. liefert, auch sich in Bezug auf die Wirkung ihres Neutralsalzes ganz den einbasischen Säuren anschliesst.

Neuerdings hat derselbe Autor[1]) seine Versuche erweitert. Er fand dabei, dass eine Salzlösung von bestimmter Konzentration die Wirkung der in derselben aufgelösten Säure, abgesehen von deren Menge, in gleichem Verhältnis steigert. So ergaben sich die Inversionskoeffizienten, als Bromwasserstoffsäure von verschiedener Stärke einerseits in rein wässeriger Lösung, andererseits in halbnormaler Bromkaliumlösung untersucht wurde

	Wasser	KBr — Lösung	Verhältnis
H Br = $^3/_4$ normal	34·43	42·19	1·225
$^1/_2$ „	20·14	24·73	1·228
$^1/_{10}$ „	3·23	3·98	1·232

Da sich andererseits das früher erwähnte Gesetz, dass die Einwirkung des Neutralsalzes proportional seiner Menge zunimmt, wieder bestätigte, so hat man die Möglichkeit, aus einem Doppelversuch mit freier Säure einerseits, mit derselben Säure plus einer beliebigen bekannten Menge Neutralsalz andererseits für sämtliche Kombinationen der beiden Bestandteile den Inversionskoeffizienten voraus zu berechnen, wenn der der gleich konzentrierten Säure bekannt ist.

12. **Affinitätskoeffizienten von Basen.** Basische Stoffe sind bisher fast gar nicht auf ihre Affinitätseigenschaften untersucht worden, obwohl für sie ganz ähnliche Methoden, wie bei den Säuren anwendbar erscheinen. Über die Gleichgewichtszustände, welche sich bei der Konkurrenz von Ammoniak und Natron um eine Säure herausstellen, hat Berthelot[2]) einige Versuche gemacht; sie führten ihn zu dem Ergebnis, dass das Ammoniak durch die andere Base vollständig „ou sensiblement“ verdrängt werde. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Menschutkin[3]) mit Hilfe seiner Beobachtung, dass Phenolphtaleïn durch freies Ammoniak

[1]) J. pr. Ch. 33, 265. 1886.

[2]) A. ch. ph. (5) 6, 442. 1875.

[3]) C. r. 96, 256, 348, 381. 1883.

in alkoholischer Lösung nicht gefärbt wird, wohl aber durch freies Kali; seine Resultate gelten für alkoholische Lösungen und sind nicht einwurfsfrei.

Von dynamischen Methoden ist bisher nur eine erprobt und angewendet worden, die Verseifung von Essigäther. R. Warder, welchem wir die ersten Versuche darüber verdanken[1]), hat sich auf Natronlösungen beschränkt und erst vor kurzer Zeit hat Reicher[2]) die Versuche auf andere Basen erweitert. Die von ihm erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion $Me\,OH + CH^3.COO\,C^2H^5 = C\,H^3\,COO\,Me + C^2H^5\,OH$, wo Me verschiedene Metalle bedeutet, sind

Natron	2·307	Strontian	2·204
Kali	2·298	Baryt	2·144
Kalk	2·285	Ammoniak	0·011

Zwischen den Werten für die verschiedenen Alkalien und Erdalkalien zeigt sich somit kein erheblicher Unterschied, ähnlich wie die starken Mineralsäuren fast die gleichen Affinitätswerte haben; Ammoniak ist viel schwächer. Insbesondere sind die Zahlen für Kali und Natron völlig übereinstimmend.

In einer noch nicht veröffentlichten Arbeit habe ich diese Ergebnisse nach derselben Methode geprüft und, was die starken Basen anlangt, bestätigt gefunden. Den letzteren schliessen sich ausserdem noch Lithion und Thalliumhydroxyd mit sehr nahestehenden Werten an.

In Bezug auf Ammoniak aber ergab sich, dass die einfache Formel (S. 627), welche sich für die starken Basen gültig erwies, ihre Anwendung verliert, und zwar, wie sich alsbald herausstellte, weil das während der Reaktion entstehende essigsaure Ammoniak einen stark verzögernden Einfluss auf den Vorgang ausübt. Setzt man von vornherein dieses Salz zu, so verläuft die Verseifung viel langsamer, als ohne den Zusatz. Da die Menge des essigsauren Ammoniaks während der Reaktion zunimmt, so bleibt der Geschwindigkeitskoeffizient nicht konstant, sondern wird beständig kleiner, wie sich aus der Berechnung der Beobachtungen nach der gewöhnlichen Formel auch unmittelbar ergiebt.

Ebenso wie das Ammoniak verhalten sich die substituierten Ammoniake, die Aminbasen, wenn auch bei ihnen der verzögernde Einfluss nicht denselben hohen Grad erreicht, wie beim Ammoniak.

Durch diesen Umstand wird die Beurteilung der Affinitätsgrössen

[1]) Amer. Chem. Journ. 3, Nr. 5. 1882.
[2]) L. A. 228, 257. 1885.

dieser Basen sehr erschwert. Man kann indessen, ohne die noch ausstehende Theorie dieser Störung zu kennen, ihren Einfluss auf folgende Weise eliminieren. Berechnet man nach der gewöhnlichen Formel die Geschwindigkeitskoeffizienten, und trägt dieselben, welche mit der Zeit abnehmen, als Ordinaten in ein System, dessen Abscissen die Zeiten sind, so erhält man eine Kurve, die im allgemeinen convex gegen die Abscissenaxe gekrümmt ist. Verlängert man diese bis zur Abscisse $\vartheta = o$, so erhält man den für den ersten Augenblick geltenden Geschwindigkeitskoeffizienten, welcher von der Störung frei ist, da noch kein Acetat sich hat bilden können. Wenn auch dies Verfahren der notwendigen Extrapolation wegen nicht sehr genau ist, so gestattet es doch, die gesuchten Werte mit einer für die meisten Anwendungen genügenden Genauigkeit zu messen.

Auf diese Weise erhielt ich folgende Geschwindigkeitskoeffizienten

Natron	162	Amylamin	18·5
Kali	161	Allylamin	4·0
Lithion	165	Dimethylamin	22
Thalliumhydroxyd	148	Diäthylamin	26
Ammoniak	3·0	Trimethylamin	7·3
Methylamin	19	Triäthylamin	22
Äthylamin	19	Piperidin	27
Propylamin	18·6	Teträthylammon	131
Isobutylamin	14·4		

Die Zahlen gelten für eine Verdünnung von 40 l und für die Temperatur 25° C. Wie man sieht, sind die alkylsubstituierten Ammoniake sämtlich stärker, als die Muttersubstanz. Die genauere Erörterung der vorhandenen Beziehungen wird später vorgenommen werden.

Ganz abweichend von diesen Basen verhalten sich die vierfach substituierten Ammoniumhydroxyde. Wie ihr chemischer Charakter sie den Alkalien anschliesst, so zeigen sie sich auch bei der Verseifung derselben ganz ähnlich denselben, denn Teträthylammon giebt 131, nahe den für Alkalien erhaltenen Werten.

Viertes Kapitel. Elektrochemische Beziehungen.

1. **Geschichte.** Zwischen den chemischen und elektrischen Eigenschaften der Stoffe ist seit der Kenntnis des galvanischen Stromes eine enge Beziehung vermutet worden, welche in den elektrochemischen Hypothesen von Davy und Berzelius, sowie später in den Ideen von Helmholtz und William Thomson über die Beziehung zwischen chemischer Energie und elektromotorischer Kraft ihren Ausdruck suchte. Indessen haben weder jene, noch diese zu einem dauerhaften Ergebnis geführt, welches die Lehre von der chemischen Verwandtschaft bereichert oder erweitert hätte. Ein solches wurde erst auf einem anderen Wege erlangt, dessen Richtung von W. Hittorff[1]) angedeutet wurde. Indem derselbe die Vorgänge bei der Elektrolyse und die dabei stattfindenden Wanderungen der Jonen einem genaueren Studium unterwarf (I, 553), gelangte er zu der Anschauung, dass die Fähigkeit, chemische Reaktionen auszuüben, mit den dabei freiwerdenden Wärmemengen nichts zu thun hat, sondern in engster Beziehung zur elektrolytischen Leitfähigkeit steht.

Er schreibt: „Die elektrolytischen Thatsachen, welche ich festgestellt habe, lehren unzweideutig, dass die Wärmeentwicklung bei der Verbindung und der Zusammenhalt der Bestandteile in der Verbindung nicht in der Abhängigkeit von Ursache und Wirkung stehen. Die von fast allen Chemikern noch immer festgehaltene Auffassung, dass, je grösser jene erscheint, je stärker diese ist, befindet sich in vollem Widerspruche mit dem Vorgange der Elektrolyse. Hier zeigen sich diese beiden Momente gesondert und ohne Abhängigkeit von einander. Als elektromotorische Kraft erscheint die Wärmeentwickelung und im Leitungswiderstande der flüssigen Verbindung offenbart sich die Beweglichkeit der Bestandteile."

2. **Theorie von S. Arrhenius.** Auf Grundlage der Anschauungen von Williamson und Clausius (S. 588) über das Verhalten der Bestandteile reaktionsfähiger Gemenge, nach welchen zwischen diesen ein beständiger Austausch stattfindet, und geleitet von den oben mitgeteilten Betrachtungen von Hittorff hat S. Arrhenius[2]) eine Theorie der chemischen Verwandtschaft auf elektrischer Grundlage entwickelt.

Anknüpfend an den Satz von Hittorff: Elektrolyte sind Salze, d. h. solche Stoffe, welche des (in kürzester Frist verlaufenden) doppelten Umtausches ihrer Bestandteile fähig sind, entwickelt er unter Zuziehung

[1]) Wied. Ann. 4, 391. 1878.

[2]) Bijhang till k. Svensk. Vet. Ak. Hand. 8. Nr. 13 und 14. 1884.

des elektrolytischen Gesetzes von Faraday, dass die chemische Reaktionsfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit einander proportional sein müssen. Denn die elektrolytische Leitung wird dadurch bedingt, dass die Jonen der Elektrolyte sich unter einander austauschen, und so den Transport der Elektrizität ausführen. Da jedes Jon dem Faradayschen Gesetz gemäss gleichviel Elektrizität transportiert, so hängt die in einer gegebenen Zeit durchgehende Elektrizitätsmenge, d. h. die Leitfähigkeit, davon ab, wie häufig der Platzwechsel der Jonen stattgefunden hat, indem der Strom diesen Vorgängen nur Richtung verleihen, nicht aber ihre Geschwindigkeit ändern kann.

Die Häufigkeit des Platzwechsels bedingt aber in gleicher Weise den Verlauf der chemischen Reaktion, indem dieselbe um so schneller verläuft, je häufiger jener eintritt.

Durch den Vergleich der von Kohlrausch gemessenen elektrolytischen Leitfähigkeit einiger Säuren mit ihren von Thomsen und mir bestimmten Affinitätsgrössen weist Arrhenius das Stattfinden dieser Beziehungen thatsächlich nach: diejenigen Säuren, welche am „stärksten“ sind, d. h. ihre Reaktionen am schnellsten ausüben und daher bei der Konkurrenz um eine Basis den grössten Teil derselben binden, haben auch die grösste Leitfähigkeit und umgekehrt.

Aus eigenen Messungen zieht der Autor den Schluss, dass im Zustande äusserster Verdünnung alle Salze derselben Basis das gleiche Leitvermögen haben. Dasselbe muss konsequenterweise auch für die „Wasserstoffsalze“, die Säuren, gelten. Die bei mittleren Verdünnungen vorhandenen grossen Unterschiede führt er darauf zurück, dass nur ein Teil der Molekeln im „aktiven“ Zustande sei, d. h. sich an den Vorgängen des doppelten Austausches beteiligen könne. Mit zunehmender Verdünnung wird dieser Bruchteil immer grösser, um bei unendlicher Verdünnung gleich Eins zu werden. Über die Ursache des unwirksamen Zustandes stellt er die Hypothese auf, dass sie in einer „Komplexität“ der Molekeln, einer Zusammenhäufung derselben zu grösseren Aggregaten beruhe.

Indem der Autor nun die elektrolytische Leitfähigkeit als ein Mass der Reaktionsfähigkeit betrachtet, entwickelt er eine Theorie der chemischen Vorgänge, welche im Wesentlichen mit der oben (S. 593) vorgetragenen Theorie der Massenwirkung von Guldberg und Waage übereinkommt; ich kann daher auf die zahlreichen Anwendungen, die jener entwickelt, verweisen. Der Autor ist zu seinen Resultaten unabhängig von der Guldberg-Waageschen Theorie, die ihm erst später bekannt wurde, gekommen.

Die eben besprochene Arbeit hat ihren Schwerpunkt in den theoretischen Betrachtungen; der experimentelle Teil steht jenen nach. Indessen öffnet sie so weitgehende Aussichten in die lange gesuchten Beziehungen zwischen chemischen und elektrischen Vorgängen, dass sie schon darum in der Entwickelungsgeschichte der Verwandtschaftslehre einen hervorragenden Platz einnimmt.

3. **Eigene Forschungen.** Während Arrhenius die vorstehend entwickelten Beziehungen wesentlich auf spekulativem Wege ermittelt hatte, war mir seit dem Bekanntwerden von Kohlrauschs Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener Säuren die Analogie derselben mit den von mir gemessenen Affinitätskoeffizienten zunächst rein erfahrungsmässig aufgefallen, und erst als ich nach einer Anzahl verschiedenartiger Methoden diese als spezifische Masszahlen für die Reaktionsfähigkeit der Säuren erkannt hatte, wurde ich in eine ganz ähnliche Ideenreihe geführt, wie die vorstehend dargelegte von Arrhenius. So konnte ich denn unmittelbar, nachdem mir die Schrift von Arrhenius bekannt geworden war, den Satz von der Proportionalität der Reaktionsfähigkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit durch entsprechende Messungen an 34 Säuren belegen.[1])

Ich lasse die entsprechende Tabelle folgen; unter I stehen die Leitfähigkeiten, unter II die Reaktionsgeschwindigkeiten mit Methylacetat, unter III die bei der Inversion des Rohrzuckers erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten.

	I	II	III
1. Salzsäure, HCl	100	100	100
2. Bromwasserstoff, HBr	101·1	98	111
3. Salpetersäure, HNO_3	99·6	92	100
4, Äthylsulfonsäure, $C_2H_5.SO_2OH$	79·9	98	91
5. Isäthionsäure, $C_2H_4OH.SO_2OH$	77·8	98	92
6. Benzolsulfonsäure, $C_6H_5.SO_2OH$	74·8	99	104
7. Schwefelsäure, H_2SO_4	65·1	73·9	73·2
8. Ameisensäure, $HCOOH$	1·68	1·31	1·53
9. Essigsäure, $CH_3.COOH$	1·424	0·345	0·400
10. Monochloressigsäure, $CH_2Cl.COOH$	4·90	4·30	4·84
11. Dichloressigsäure, $CHCl_2.COOH$	25·3	23·0	27·1
12. Trichloressigsäure, $CCl_3.COOH$	62·3	68·2	75·4
13. Glycolsäure, $CH_2OH.COOH$	1·34	—	1·31
14. Methylglycolsäure, $CH_2 \cdot OCH_3 \cdot COOH$	1·76	—	1·82
15. Äthylglycolsäure, $CH_2.OC_2H_5.COOH$	1·30	—	1·37
16. Diglycolsäure, $O(CH_2.COOH)_2$	2·58	—	2·67
17. Propionsäure, $C_2H_5.COOH$	0·325	0·304	—

[1]) J. pr. Ch. 30, 93. 1884.

18. Milchsäure, $C_2H_4OH.COOH$	1·04	0·90	1·07
19. β-Oxypropionsäure, $C_2H_4OH.COOH$	0·606	—	0·80
20. Glycerinsäure, $C_2H_3(OH)_2.COOH$	1·57	—	1·72
21. Brenztraubensäure, $C_2H_3O.COOH$	5·60	6·70	6·49
22. Buttersäure, $C_3H_7.COOH$	0·316	0·300	—
23. Isobuttersäure, $C_3H_7.COOH$	0·311	0·268	0·335
24. Oxyisobuttersäure, $C_3H_6OH.COOH$	1·24	0·92	1·06
25. Oxalsäure, $(COOH)_2$	19·7	17·6	18·6
26. Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$	3·10	2·87	3·08
27. Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$	0·581	0·50	0·55
28. Äpfelsäure, $C_2H_3OH(COOH)_2$	1·34	1·18	1·27
29. Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$	2·28	2·30	—
30. Traubensäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$	2·63	2·30	—
31. Brenzweinsäure, $C_3H_6(COOH)_2$	1·08	—	1·07
32. Citronensäure, $C_3H_4(OH).(COOH)_3$	1·66	1·63	1·73
33. Phosphorsäure, $PO(OH)_3$	7·27	—	6·21
34. Arsensäure, $AsO(OH)_3$	5·38	—	4·81

Die Werte für Salzsäure sind in allen drei Spalten gleich 100 gesetzt. Die Übereinstimmung ist keine absolute, dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Zahlen sich auf verschiedene Verdünnungen beziehen. Doch ist die nahe Beziehung der Werte so schlagend, dass das Thatsächliche des Gesetzes ausser Zweifel steht, und nur die Frage aufzuwerfen ist, wodurch die vorhandenen Abweichungen erklärt werden können.

4. **Die molekulare Leitfähigkeit.** Die Untersuchungen über die vorliegenden Probleme gewinnen sehr an Anschaulichkeit, wenn man die von den Physikern angewandte Definition der elektrischen Leitfähigkeit (I, 534) verlässt, und statt ihrer den Begriff der molekularen Leitfähigkeit einführt[1]). Wir denken uns zu diesem Behufe zwei parallele Elektroden von unbegrenzter Ausdehnung ein cm von einander entfernt, etwa als die Wände eines parallelopipedischen Trogs. In diesen werde so viel von der Lösung des Elektrolyts gebracht, als dem Molekulargewicht desselben (in Grammen) entspricht; die in Quecksilbereinheiten, oder zweckmässiger in Ohms (S. 473) ausgedrückte Leitfähigkeit dieses Systems ist die molekulare Leitfähigkeit des Elektrolyts. Sie giebt die Elektrizitäsmenge an, welche durch die Jonen des Elektrolyts in einer Sekunde übergeführt wird, wenn ein Potentialunterschied von einem Volt an den Elektroden wirksam ist, und misst daher, weil jedes Jon unabhängig von seiner Natur die gleiche Elektrizitätsmenge mit sich führt, gleichzeitig die Anzahl

[1]) J. pr. Ch. 30, 226. 1884 und ib. 33. 353. 1886.

der elektrolytischen Molekeln, welche zur Wechselwirkung oder zum Austausch gelangt sind.

Um von den Werten nach der gewöhnlichen Definition der elektrischen Leitfähigkeit λ auf die der molekularen μ zu gelangen, hat man zu beachten, dass jene sich auf ein Prisma von 0·01 Quadratcentimeter Querschnitt und 100 cm Länge bezieht. Ist n die Zahl der Liter, zu welcher die Gramm-Molekel des fraglichen Stoffes gelöst ist, so hat das Prisma der molekularen Leitfähigkeit eine 100 mal geringere Länge und einen $100 \times 1000\,n$ grösseren Querschnitt, als das normale und leitet daher 10000000 n mal besser. Somit besteht die Beziehung

$$\mu = 10^7\, n\, \lambda.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass λ in Quecksilbereinheiten gemessen ist. Ist es in Ohms gegeben, so ist die Zahl noch mit dem Verhältnis Ohm: Siemens = 1·06 zu multiplizieren.

5. **Einfluss der Verdünnung.** In seinen Untersuchungen über Essig- und Weinsäure hatte bereits F. Kohlrausch auf die enormen Änderungen hingewiesen, welche die Leitfähigkeit der genannten Säuren mit veränderter Verdünnung erleidet, während im Gegensatz dazu Salz- und Salpetersäure keinen erheblichen Einfluss zeigen. Arrhenius hatte daraus bereits geschlossen, dass die relative Affinität der schwachen Säuren mit zunehmender Verdünnung schnell wachsen müsse. Eine vorläufige Untersuchung[1]) über die molekulare Leitfähigkeit von 33 Säuren durch die Verdünnungen 1 : 10 : 100 : 1000 zeigte, dass in der That alle schwächeren Säuren ihre molekulare Leitfähigkeit sehr stark, bis auf das dreissigfache ändern; in dem Masse wie die Säure stärker wird, oder besser leitet, ist der Einfluss der Verdünnung immer geringer.

Die Gesetze, welchen diese Änderungen unterworfen sind, habe ich in einer späteren Abhandlung[2]) dargelegt.

Wenn man von einer Lösung der Säure ausgeht, welche ein Gramm-Molekulargewicht im Liter enthält, und folgeweise dieselben auf das doppelte, vier-, acht-, sechszehn- u. s. w. fache verdünnt, so zeigen die starken Säuren folgende Werte der molekularen Leitfähigkeit.

v	HCl	HBr	HJ	HNO^3	$HClO^3$	$HClO^4$
2	77·9	80·4	80·4	77·9	77·9	79·1
4	80·9	83·4	83·2	80·4	80·2	82·2
8	83·6	85·1	84·9	82·4	82·3	84·6
16	85·4	86·6	86·4	84·9	84·0	86·2

[1]) J. pr. Ch. 30, 225. 1884.
[2]) J. pr. Ch 31, 433. 1885.

32	87·0	87·9	87·6	86·3	85·5	88·1
64	88·1	88·9	88·7	87·4	86·4	89·2
128	88·7	89·4	89·4	88·2	87·9	89·7
256	89·2	89·6	89·7	88·4	88·7	89·9
512	89·6	89·7	89·7	88·8	88·7	89·8
1024	89·5	89·5	89·3	88·9	88·6	89·8

Unter v steht die Verdünnung, die Zahl der Liter, auf welche ein Liter der Normallösung verdünnt ist. Die Werte der Leitfähigkeit sind in einer willkürlichen Einheit ausgedrückt, welche 4·248mal grösser ist, als die Quecksilbereinheit. Man sieht, dass die molekulare Leitfähigkeit der betrachteten Säuren bei derselben Verdünnung nahezu gleich ist und mit zunehmender Verdünnung einem gemeinsamen, oder wenigstens sehr nahe gleichen Grenzwert zustrebt, welcher in den gewählten Einheiten bei etwa 90 liegt. Die Abnahme, welche sich zwischen v = 512 und = 1024 zeigt, rührt von Nebenwirkungen, speziell von einer beginnenden Neutralisation der Säure durch das im destillierten Wasser spurenweise enthaltene Ammoniumcarbonat her.[1])

Es fragt sich nun, ob der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit aller Säuren gleich ist, wie Arrhenius angenommen hat. Durch den unmittelbaren Versuch kann die Frage nicht entschieden werden, da von einer Verdünnung von 1024 l ab die Unreinheiten auch des reinsten destillierten Wassers ihre Einflüsse auszuüben beginnen, welche bald so zunehmen, dass keine genaue Messung mehr möglich ist. Doch würde die Antwort möglich sein, wenn es gelänge, aus Messungen bei geringerer Verdünnung auf das Verhalten bei grösster Verdünnung einen Schluss zu ziehen.

Ich stelle in der folgenden Tabelle die molekularen Leitfähigkeiten einiger Säuren zusammen, welche sich zwischen der unteren und oberen Grenze der überhaupt vorkommenden Werte bewegen. Die Bedeutung der Buchstaben ist B = Buttersäure, A = Essigsäure, F = Ameisensäure, M = Monochloressigsäure, D = Dichloressigsäure, U = unterphosphorige Säure, J = Jodsäure; v ist wie früher die Verdünnung in Litern.

v	B	A	F	M	D	U	J
2	0·394	0·520	1·758	4·994	25·72	30·89	42·6
4	0·604	0·755	2·465	6·984	34·32	37·91	50·6
8	0·876	1·078	3·431	9·531	43·00	45·81	59·0
16	1·278	1·574	4·796	12·86	52·17	54·13	66·3
32	1·810	2·123	6·634	17·26	60·25	62·10	72·3
64	2·560	2·943	9·180	22·85	67·40	69·06	76·9

[1]) J. pr. Ch. 31, 440. 1885.

128	3·594	4·084	12·59	29·61	72·45	74·05	80·2
256	5·036	5·642	16·98	37·81	76·24	77·84	81·8
512	7·015	7·753	22·43	46·75	79·76	79·92	83·0
1024	9·740	10·47	29·02	55·64	80·52	81·00	83·1
2048	13·37	14·44	35·83	63·48	80·87	81·39	82·9
4096	18·03	19·35	—	68·69	79·74	80·48	81·8

Wie man sieht, nimmt in jedem Falle die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung zu, und zwar ist die relative Zunahme um so grösser, je geringer die Leitfähigkeit selbst ist. Die absolute Zunahme folgt einem eigentümlichen Gange; sie wächst bei schwachen Säuren mit steigender Verdünnung und erreicht bei stärkeren ein Maximum, über welches hinaus sie wieder kleiner wird, um bei starken Säuren sehr gering zu werden. Es soll hervorgehoben werden, dass das Maximum des Zuwachses stets an der Stelle erscheint, wo das molekulare Leitvermögen etwa 45 Einheiten, also die Hälfte des Grenzwertes beträgt.

Aber noch weit enger sind die Beziehungen zwischen den Reihen der verschiedenen Säuren. Dem Wert 1·76, welchen die Ameisensäure bei 2 l zeigt, kommt der der Buttersäure bei 32 l, 1·81 nahe. Die weiteren Werte sind:

Ameisensäure.		Buttersäure.	
2 l	1·76	32 l	1·81
4 l	2·47	64 l	2·56
8 l	3·43	128 l	3·59
16 l	4·80	256 l	5·04
32 l	6·63	512 l	7·02
64 l	9·19	1024 l	9·74
128 l	12·6	2048 l	13·4
256 l	17·0	4096 l	18·0
512 l	22·4	8162 l	23·8
1024 l	29·0	16384 l	31·5

Beide Reihen verlaufen vollkommen parallel, indem die Werte für Buttersäure stets um etwa 5 Prozent grösser sind. Ameisensäure und Buttersäure haben also stets nahezu gleiches molekulares Leitvermögen, wenn letztere 16mal verdünnter ist als erstere.

Versucht man, diese Beziehungen auf die anderen Tabellen gleichfalls anzuwenden, so gelingt das ohne Schwierigkeit; wir kommen somit zu dem Schlusse, dass die Verdünnungen, bei welchen die molekularen Leitfähigkeiten der einbasischen Säuren gleiche Werte haben, stets in konstanten Verhältnissen stehen. Um diese fundamentale Thatsache möglichst anschaulich zu machen, stelle

ich nachstehend die Reihen der verschiedenen Säuren so zusammen, dass gleiche Werte der Leitfähigkeit in dieselbe Horizontale kommen.

Butters.		Esssigs.		Ameisens.		Monochlor-essigs.		Dichlor-essigs.		Unterphos-phorige S.		Jods.		Chlors.	
1	0·397	1	0·520	1	1·76	1	4·99	1	25·7	1	30·9	1	42·6	1	77·9
2	0·604	2	0·755	2	2·47	2	6·98	2	34·3	2	37·9	2	50·6	2	80·2
3	0·876	3	1·08	3	3·43	3	9·53	3	43·0	3	45·8	3	59·0	3	82·3
4	1·28	4	1·51	4	4·80	4	12·9	4	52·2	4	54·1	4	66·3	4	84·0
5	1·81	5	2·12	5	6·63	5	17·3	5	60·3	5	62·1	5	72·3	5	85·3
6	2·56	6	2·94	6	9·18	6	22·9	6	67·4	6	69·1	6	76·9	6	86·4
7	3·59	7	4·08	7	12·6	7	29·6	7	72·5	7	74·1	7	80·2	7	87·9
8	5·03	8	5·64	8	17·0	8	37·8	8	76·2	8	77·8	8	81·8	8	88·7
9	7·02	9	7·75	9	22·4	9	46·8					9	83·0		
10	9·74	10	10·47	10	29·0	10	55·6								

Wie man sieht, schliessen sich die einzelnen Reihen vollkommen an einander und zeigen in den korrespondierenden Teilen einen ganz übereinstimmenden Gang. Ich habe hier zur Bezeichnung der Verdünnung die Exponenten p benutzt, welche mit den Verdünnungen v durch die Beziehung $v = 2^p$ zusammenhängen; betrachtet man diese und die molekulare Leitfähigkeit als Koordinaten einer Kurve, so erscheinen die den einzelnen Säuren zugehörigen Züge als Teile einer und derselben Kurve, welche allen Säuren gemeinsam ist. Nur muss, um den Anschluss der einzelnen Säuren zu bewirken, der Anfangspunkt auf der Axe der Verdünnungsexponenten p für jede Säure besonders gewählt werden, oder, was dasselbe ist, es muss den p-Werten für jede Säure eine eigene Konstante zugefügt werden. Dies Ergebnis ist identisch mit dem oben gefundenen, denn wenn gleiche Werte der Leitfähigkeit verschiedener Säuren sich bei gleichen Verhältnissen der Verdünnungen ergeben, so müssen die Verdünnungsexponenten, welche man als Logarithmen der Verdünnungen (mit der Basis zwei) auffassen kann, konstante Unterschiede zeigen.

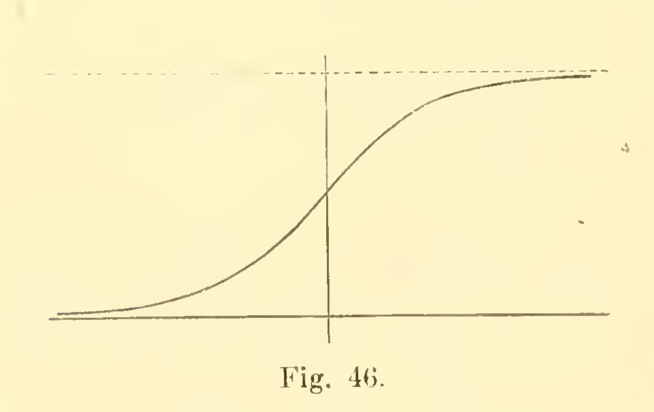


Fig. 46.

6. **Ausdruck des Verdünnungsgesetzes.** Was die Form der Kurve anlangt, so ist sie beistehend angedeutet. Sie verläuft asymptotisch zwischen der Axe der p und einer parallelen, um 90 Einheiten ent-

fernten Geraden und scheint sowohl nach rechts und links, wie nach oben und unten symmetrisch zu sein. Das Maximum des Wachstums liegt, wie schon oben angegeben wurde, bei 45, wo die Kurve einen Wendepunkt hat.

Da es sich hier ohne Zweifel um ein Naturgesetz von allgemeiner Beschaffenheit handelt, von dem nach meinen bisherigen Erfahrungen an weit über hundert einbasischen Säuren keine Ausnahme vorhanden ist, so liegt der Gedanke nahe, dass die fragliche Kurve durch einen verhältnismässig einfachen analytischen Ausdruck sich darstellen lassen müsse. Meine Bemühungen, denselben zu finden, haben indessen bisher zu keinem Ergebnis geführt, welches mich befriedigt. Auf den ersten Blick erinnert die Gestalt an eine Tangentenfunktion.[1]) Ich habe deshalb (wie das in den vorstehenden Tabellen schon geschehen ist) die unmittelbar erhaltenen Leitfähigkeitswerte so reduziert, dass das Maximum auf den Wert 90 fällt; indem ich dieselben als Winkel betrachtete, suchte ich die zugehörigen Tangenten auf. Diese zeigten sich zwar keine arithmetische, wohl aber eine geometrische Reihe bildend; die Logarithmen der Tangenten ergaben einigermassen konstante Differenzen, wuchsen also proportional den Verdünnungsexponenten. Nachstehend sind einige Beispiele verzeichnet; m bedeutet die molekulare Leitfähigkeit.

Buttersäure.

p	m	log. tang m	Diff.
1	0·3935	7·8368—10	0·1861
2	0·604	8·0229	0·1615
3	0·876	8·1844	0·1641
4	1·278	8·3485	0·1512
5	1·810	8·4997	0·1507
6	2·560	8·6504	0·1476
7	3·594	8·7980	0·1471
8	5·036	8·9451	0·1449
9	7·015	9·0900	0·1447
10	9·740	9·2347	

Essigsäure.

p	m	log. tang. m	Diff.
1	0·5196	7·9586	0·1620
2	0·7550	8·1199	0·1546
3	1·078	8·2745	0·1475
4	1·514	8·4220	0·1470
5	2·123	8·5690	0·1420
6	2·943	8·7110	0·1427
7	4·084	8·8537	0·1410
8	5·642	8·9947	0·1393
9	7·753	9·1340	0·1327
10	10·47	9·2667	

Ameisensäure.

p	m	log. tang. m	Diff.
1	1·758	8·4870	0·1470
2	2·465	8·6340	0·1438
3	3·431	8·7778	0·1462
4	4·796	8·9240	0·1416
5	6·634	9·0656	0·1429
6	9·180	9·2085	0·1405
7	12·59	9·3490	0·1358
8	16·98	9·4848	0·1309
9	22·43	9·6157	0·1284
10	29·02	9·7441	

[1]) Ich verdanke diesen Hinweis meinem geschätzten Kollegen Th. Grönberg.

Monochloressigsäure.				Dichloressigsäure.			
p	m	log. tang. m	Diff.	p	m	log. tang. m	Diff.
1	4·994	8·9414	0·1467	1	25·72	9·6828	0·1514
2	6·984	9·0881	0·1369	2	34·32	0·8342	0·1355
3	9·531	9·2250	0·1335	3	43·00	9·9697	0·1402
4	12·86	9·3585	0·1346	4	52·17	0·1099	0·1331
5	17·29	9·4931	0·1316	5	60·25	0·2430	0·1376
6	22·85	9·6247	0·1301	6	67·40	0·3806	0·1194
7	29·61	9·7546	0·1352	7	72·45	0·5000	0·1110
8	37·81	9·8898	0·1368	8	76·24	0·6110	
9	46·75	0·0266	0·1385				
10	55·64	0·1651					

Unterphosphorige Säure.				Jodsäure.			
1	30·89	9·7768	0·1147	1	42·57	9·9631	0·1217
2	37·91	9·8914	0·1209	2	50·56	0·0848	0·1364
3	45·81	0·0123	0·1285	3	59·00	0·2212	0·1364
4	54·13	0·1408	0·1353	4	66·3	0·3576	0·1384
5	62·10	0·2762	0·1410	5	72·3	0·4960	0·1362
6	69·06	0·4172	0·1267	6	76·9	0·6332	0·1294
7	74·05	0·5439	0·1227	7	80·2	0·7626	0·0787
8	77·84	0·6666		8	81·8	0·8413	

Chlorsäure.							
1	77·9	0·6688	0·0938	5	85·3	1·0851	0·1162
2	80·2	0·7626	0·1064	6	86·4	1·2013	0·1344
3	82·3	0·8690	0·1094	7	87·9	1·4357	0·2094
4	84·0	0·9784	0·1067	8	88·7	1·6441	

Die Konstanz der Differenzen ist keine vollständige, insbesondere zeigen sie sich bei den schwächsten Säuren entschieden grösser, als bei den stärkeren. In den beiden letzten Tabellen sind sie schon sehr unsicher zu berechnen, da die Logarithmen bei geringen Änderungen der Leitungswerte sehr stark wachsen. In den mittleren Teilen schliesst sich die berechnete Kurve der beobachteten ziemlich gut an.

Die Mittelwerte der Differenzen sind folgende:

Buttersäure	0·155
Essigsäure	0·145
Ameisensäure	0·140
Monochloressigsäure	0·136
Dichloressigsäure	0·133
Unterphosphorige Säure	0·127
Jodsäure	0·126
Chlorsäure	0·140
	0·136

Das allgemeine Mittel beträgt 0·136, doch weichen die einzelnen Mittel weit mehr ab, als die Versuchsfehler gestatten.

Lassen wir diese Abweichungen einstweilen ausser Betracht, so können wir folgendermassen weiter schliessen. Nennen wir p_0 den Verdünnungsexponenten, bei welchem das Leitvermögen die Hälfte des Maximums, also 45 in den benutzten Einheiten beträgt, so hat tang. 45° den Wert Eins und log. tang. 45° ist $= 0$. Alsdann gilt für jeden anderen Verdünnungsexponenten p

$$\log. \operatorname{tang}. m = 0 \cdot 1360 \, (p - p_0),$$

wobei m das molekulare Leitvermögen, bezogen auf den Wert 90 für das Maximum, ist. Ersetzt man die Verdünnungsexponenten p durch die Wassermengen v, so haben wir zunächst $v = 2^p$, also $\log. v = p \log. 2 = 030103\,p$ oder $p = 3 \cdot 322 \log. v$ und in die obige Gleichung eingeführt:

$$\log. \operatorname{tang}. m = 0 \cdot 1360 \times 3 \cdot 322 \, (\log. v - \log. v_0) = 0 \cdot 4518 \log. \frac{v}{v_0},$$

woraus
$$\operatorname{tang}. m = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{0 \cdot 4518}.$$

Diese Schlussgleichung sieht einfach genug aus; es befindet sich in derselben nur eine Konstante v_0, welche von der Natur der Säure abhängt, die andere Konstante 0·4518 ist sogar von den gewählten Einheiten unabhängig. Indessen erfordern die vorhandenen Abweichungen eine eingehendere Untersuchung, die weiter unten vorgenommen werden wird. Auch ist die Form des Ausdruckes sehr ungewöhnlich, da sich schwerlich absehen lässt, wie die molekulare Leitfähigkeit rationell als Winkelfunktion darstellbar sein sollte. Ich habe aber keinen anderen Ausdruck finden können, welcher sich der Beobachtung so gut anschliesst, wie der gegebene.

7. **Mehrbasische Säuren.** Wenn mehr als ein vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist, so lässt sich aus dem Gang der molekularen Leitfähigkeit ersehen, dass dieselben nicht gleichzeitig elektrolytisch abgespalten werden, sondern folgeweise; die Jonen einer dreibasischen Säure H^3R sind z. B. bei steigender Verdünnung nach einander H und H^2R, H^2 und HR und endlich H^3 und R.

Die Beteiligung des zweiten und dritten Wasserstoffatoms hängt von der Beschaffenheit der Säuren ab. Haben dieselben wenig acide Eigenschaften, wie bei der selenigen, der phosphorigen und der Phosphorsäure, was sich in der Unmöglichkeit verrät, diese Stoffe mit Lackmus zu titrieren, so folgt das Leitvermögen, bezogen auf das Molekulargewicht, noch sehr annähernd demselben Gange, wie bei den einbasischen Säuren. Ich setze einige Tabellen her, indem ich hier und

in der Folge das molekulare Leitvermögen auf dieselben Einheiten beziehe, wie früher. Zur bequemeren Beurteilung, ob die Reihen mit den bei einbasischen Säuren erhaltenen übereinstimmen, füge ich log. tang. m nebst den Differenzen hinzu.

Selenige Säure, $H_2 Se O_3$.

p	v	m	log. tang. m	Diff.
1	2	7·639	9·1275	
2	4	9·736	9·2345	0·1070
3	8	12·70	9·3529	0·1184
4	16	16·60	9·4744	0·1215
5	32	21·73	9·6005	0·1261
6	64	28·24	9·7301	0·1296
7	128	36·15	9·8637	0·1336
8	256	45·11	0·0017	0·1380
9	512	54·27	0·1431	0·1414
10	1024	62·79	0·2889	0·1458
11	2048	69·40		
12	4096	73·58		

Die selenige Säure verhält sich noch ganz wie eine einbasische Säure, speziell läuft sie der Monochloressigsäure ganz parallel. Versucht man, statt der molekularen Leitfähigkeiten äquivalente einzuführen, wozu man die obige Zahlenreihe nur mit zwei zu dividieren braucht, so lässt diese sich nicht mehr mit den früheren Reihen zur Deckung bringen. Um Raum zu sparen, unterdrücke ich diese leicht anzustellenden Rechnungen.

Phosphorige Säure, $H_2 O_2 PO H$.

p	v	m	log. tang. m	Diff.
1	2	28·63	9·7371	
2	4	34·29	9·9337	0·0966
3	8	41·14	9·9413	0·1076
4	16	49·09	0·0622	0·1209
5	32	56·96	0·1868	0·1246
6	64	64·52	0·3219	0·1351
7	128	70·21	0·4439	0·1220
8	256	74·54	0·5582	0·1143
9	512	77·57	0·6568	0·0986
10	1024	79·11	0·7158	0·0598
11	2048	79·75	—	—
12	4096	79·07	—	—

Die phosphorige Säure zeigt ganz auffällig kleine Differenzen, namentlich bei etwas höheren Verdünnungen. Ich glaube dieselben einer beginnenden Oxydation zu Phosphorsäure, deren molekulares Leit-

vermögen geringer ist, als das der phosphorigen Säure, zuschreiben zu müssen. Im übrigen zeigt sie noch den Gang der einbasischen Säuren.

Ganz anders verhalten sich diejenigen zweibasischen Säuren, deren neutrale Salze neutral und nicht alkalisch reagieren. Schon die schwächeren unter ihnen zeigen bei höherer Verdünnung ein Voreilen den einbasischen gegenüber und je stärker die Säure ist, um so früher und deutlicher tritt dasselbe ein.

Ich gebe als Beispiele Malonsäure und Oxalsäure.

Malonsäure, $(HO\,CO)_2 \cdot CH_2$.

p	v	m	log. tang. m	Diff.
1	2	4·48	8·8940	
2	4	6·34	9·0457	0·1497
3	8	8·87	9·1933	0·1476
4	16	12·15	9·3330	0·1397
5	32	16·57	9·4736	0·1406
6	64	22·27	9·6123	0·1387
7	128	29·44	9·7516	0·1393
8	256	37·74	9·8887	0·1371
9	512	47·11	0·0320	0·1433
10	1024	56·39	0·1774	0·1454
11	2048	64·69	0·3252	0.1478
12	4096	71·07	0·4648	0·1396
13	8192	75·98	0·6026	0·1382

Malonsäure leitet bei 21 um 10 Prozent schlechter als Monochloressigsäure. Mit steigender Verdünnung nimmt der Unterschied ab, bei 5121 sind beide gleich, und darüber hinaus gewinnt Malonsäure den Vorsprung, indem nach Überschreitung des halben Maximalwertes das zweite Wasserstoffatom sich zunehmend an der Elektrolyse beteiligt.

Viel deutlicher ist dies bei der stärkeren Oxalsäure sichtbar, bei welcher noch innerhalb der Verdünnungen, welche der Beobachtung zugänglich sind, ein entschiedenes Überschreiten des Maximalwertes der einbasischen Säuren sich zeigt.

Oxalsäure.

p	v	m	log. tang. m	Diff.
1	2	28·17	9·7288	
2	4	35·82	9·8584	0·1296
3	8	44·12	9·9867	0·1283
4	16	52·8	0·1197	0·1330
5	32	61·4	0·2634	0·1437
6	64	69·0	0·4158	0·1524
7	128	75·1	0·5750	0·1592
8	256	79·8	0·7449	0·1699
				0·2052

p	v	m	log. tang. m	Diff.
9	512	83·6	0·9501	0·3763
10	1024	87·3	1·3264	
11	2048	92·0		
12	4096	98·7		
13	8192	118·5		

Die gewohnte Abschwächung der Leitfähigkeit von 1024 l ab, welche sich regelmässig bei den starken einbasischen Säuren zeigte, wird hier völlig durch die rapide Zunahme der Leitfähigkeit infolge der Beteiligung des zweiten Wasserstoffatoms an der Elektrolyse verdeckt. Auch das starke Anwachsen der log. tang. ist sehr charakteristisch.

Die Schwefelsäure ist eine stärkere Säure, als die Oxalsäure, bei ihr wird daher die Mitwirkung des zweiten Wasserstoffatoms noch früher eintreten, das Maximum der einbasischen Säuren wird alsbald überschritten und ein Maximalwert angestrebt, der wahrscheinlich doppelt so hoch liegt, als der der einbasischen Säuren. Ich habe folgende Zahlen erhalten.

Schwefelsäure, $(HO)_2 SO_2$.

p	v	m
1	2	92·7
2	4	96·4
3	8	100·6
4	16	107·4
5	32	116·3
6	64	127·2
7	128	139·2
8	256	150·6
9	512	160·9
10	1024	169·1
11	2048	174·4
12	4096	177·1
13	8192	176·9
14	16384	174·2

Weder diese Reihe, noch die auf das Äquivalent bezogene der halben Werte lässt sich mit der Normalkurve vereinigen.

Deutlicher als in dieser Tabelle wird das gesonderte Funktionieren der beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure in der Darstellung, welche F. Kohlrausch[1]) gegeben hat. Während in den von Kohlrausch gewählten Koordinaten die starken einbasischen Säuren fast geradlinig verlaufende Kurven aufweisen, erscheint die Kurve der

---

[1]) Wied. 26, 206. 1885.

Schwefelsäure aus zwei Geraden von verschiedener Neigung zusammengesetzt, welche durch eine kurze Krümmung verbunden sind. Diese fällt auf die Verdünnung 2 bis 8 l; meine Tabelle enthält daher wesentlich den zweiten Teil.

Wenn die zweibasische Säure noch stärker ist, so fällt der Punkt, bei welchem das zweite Wasserstoffatom sich an der Elektrolyse zu beteiligen beginnt, in hohe Konzentrationen; verdünnte Lösungen einer solchen Säure verhalten sich alsdann wiederum wie die einer einbasischen, aber nicht mehr Molekel gegen Molekel, sondern Äquivalent gegen Äquivalent. Auch für diesen Grenzfall kann ich ein Beispiel anführen, es ist die Methylendisulfonsäure $CH_2(SO_2OH)_2$. Ich habe schon bei früherer Gelegenheit hervorgehoben,[1] dass diese Säure zu den stärksten gehören muss. Ihre Lösungen verhalten sich in der That ganz ähnlich denen der Salpetersäure.

Methylendisulfonsäure, $CH_2(SO_2OH)_2$.

p	v	m	Äq.
1	2	134·1	67·2
2	4	146·4	73·2
3	8	153·3	76·7
4	16	158·7	79·4
5	32	163·3	81·9
6	64	167·5	83·8
7	128	171·2	85·6
8	256	174·2	87·1
9	512	176·9	88·5
10	1024	178·0	89·0
11	2048	178·9	89·5
12	4096	178·2	89·1
13	8192	176·4	88·2

Die Zahlen sind zunächst ein Beweis dafür, dass der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit zweibasischer Säuren, nachdem diese die zweite Phase durchlaufen haben, in der That zweimal so hoch ist, als der der einbasischen. Die letzte Kolumne unter Äq. zeigt, dass die auf das Äquivalent berechnete Leitfähigkeit (die Hälfte der molekularen) den starken einbasischen Säuren ganz ähnlich verläuft.

Was die drei- und mehrbasischen Säuren anlangt, so finden sich bei denselben ganz analoge Verhältnisse wieder. Die Phosphorsäure giebt mit zwei Äquivalenten Alkali annähernd neutral reagierende Salze; das dritte Wasserstoffatom ist das einer sehr schwachen Säure. Dem-

[1] J. pr. Ch. (2) 30, 235. 1884.

gemäss ist das Wachstum des Leitvermögens nur in geringem Grade beschleunigt.

Phosphorsäure, $(HO)^3 PO$.

p	v	m	log. tang. m	Diff.
1	2	14·22	9·4038	0·0815
2	4	17·00	9·4843	0·1047
3	8	21·26	9·5900	0·1189
4	16	27·09	9·7089	0·1268
5	32	34·41	9·8357	0·1347
6	64	43·05	9·9704	0·1541
7	128	53·1	0·1245	0·1462
8	256	61·8	0·2707	0·1659
9	512	69·9	0·4366	0·1476
10	1024	75·4	0·5842	
11	2048	79·0		
12	2096	79·8		
13	8192	78·8		

Die Phosphorsäure läuft der Dichloressigsäure sehr nahe parallel, und eilt ihr nur bei stärkeren Verdünnungen ein wenig voraus.

Ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei der Citronensäure, die zwar keine alkalisch reagierenden Salze bildet, aber viel schwächer ist, als die Phosphorsäure. Ihr Verhalten entspricht dem der Malonsäure. Starke dreibasische Säuren habe ich noch nicht untersuchen können, doch lässt sich nach dem Vorangegangenen ihr Verhalten voraussehen.

8. **Der Maximalwert.** Aus den eben dargelegten Beziehungen geht hervor, dass die Maximalwerte der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Säuren wenn nicht genau, so doch wenigstens annähernd gleich sein müssen. Eine genauere Untersuchung lehrt, dass in der That die Gleichheit nur annähernd vorhanden ist.

Ich stelle nachstehend einige Messungen zusammen; in der Tabelle bedeutet U Unterschwefelsäure, T Tetrathionsäure, Tr Trichloressigsäure, P Pikrinsäure.

v	U	T	Tr	P
16	83·2	85·3	74·6	—
32	85·4	87·0	77·0	—
64	87·3	89·2	78·5	77·0
128	89·0	90·8	79·1	78·3
256	90·0	91·7	80·0	79·7
512	90·8	93·1	79·8	80·3
1024	91·6	93·9	79·7	80·5
2048	91·6	94·3	79·2	80·3
4096	90·7	93·6	77·8	79·1

Die beiden erstgenannten Säuren, welche gewöhnlich als zweibasisch angesehen werden, sind hier auf ein Äquivalent berechnet worden,

um mit den anderen bequem vergleichbar zu sein. Man sieht, dass der mittlere Wert von 90 Einheiten für das Maximum kein allgemein gültiger ist; es giebt Säuren, welche grössere, und solche, welche kleinere Maxima aufweisen.

Auch bei schwachen Säuren sind solche Schwankungen vorauszusetzen. Zwar kann das Maximum solcher Säuren nicht unmittelbar gemessen werden, wohl aber lässt es sich mit grosser Annäherung aus dem Leitvermögen ihrer Salze berechnen. Von F. Kohlrausch ist (I, 558) das Gesetz aufgestellt worden, dass das molekulare Leitvermögen der Salze sich als die Summe zweier Konstanten darstellt, welche nur von der Natur der Jonen abhängen. Während der Satz bei den Neutralsalzen gut mit der Erfahrung übereinstimmt,[1]) und auch von den Säuren, welche man ja als Wasserstoffsalze ansehen kann, die starken dem Gesetze folgen, zeigen die schwachen Säuren sehr bedeutende Unterschiede; die Geschwindigkeit des Wasserstoffs erscheint bei ihnen immer zu klein. Die Abweichung wird indess mit fortschreitender Verdünnung immer kleiner, und es liegt der Schluss nahe, dass sie bei unbegrenzt grosser Verdünnung verschwindet. Darnach würden die Säuren gleichfalls dem Gesetz von Kohlrausch folgen, wenn man die Maximalwerte ihrer molekularen Leitfähigkeit in Betracht zieht. Umgekehrt liessen sich aus den Leitfähigkeiten der Salze jene Maximalwerte in all den Fällen berechnen, wo sie der unmittelbaren Messung unzugänglich sind.

In der That zeigen die molekularen Leitfähigkeiten der Salze starker Säuren einen vollständigen Parallelismus mit den unmittelbar gemessenen Maximalwerten der freien Säuren, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung hervorgeht.

v	HCl	NaCl	Diff.	HNO^3	$NaNO^3$	Diff.
32	367	104	263	363	99	264
64	375	107	268	371	102	269
128	383	110	273	378	106	272
256	390	112	278	383	108	275
512	396	116	280	388	111	277
1024	401	120	281	391	114	277

v	$C^6H^5SO^3H$	$C^6H^5SO^3Na$	Diff.	$C^{10}H^9SO^3H$	$C^{10}H^9SO^3H$	Diff.
32	326	69	257	319	64	255
64	337	72	265	327	66	261
128	345	74	271	335	69	266
256	353	76	277	342	72	270
512	357	79	278	348	75	273
1024	359	81	278	352	77	275

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 215. 1885.

Die Zahlen sind in Quecksilbereinheiten ausgedrückt. Während die Leitfähigkeiten der freien Säuren und Neutralsalze fast um 50 Einheiten wechseln, sind die unter Diff. verzeichneten Unterschiede der zusammengehörigen Werte innerhalb weniger Einheiten gleich.

Wenn man also der molekularen Leitfähigkeit eines Natronsalzes eine konstante Zahl (etwa 285 Einheiten bei einer Verdünnung von 512 l) hinzufügt, so erhält man den Maximalwert der Leitfähigkeit der freien Säure.[1])

9. **Der Einfluss der Verdünnung bei der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.** Die auffällige Änderung der molekularen Leitfähigkeit schwacher Säuren bei zunehmender Verdünnung legt die Frage nahe, ob ähnliche Einflüsse auch bei den Reaktionskoeffizienten bestehen. In der That haben sich Andeutungen davon schon bei den früher (S. 795) erwähnten Versuchen mit Calciumoxalat ergeben. Während bei einer Verdünnung von 1 : 10 die von starken Säuren gelösten Mengen nur um etwa 10 Prozent zunehmen, wachsen sie bei den schwachen Säuren etwa um das dreifache, ebenso wie die Leitfähigkeiten.

Noch genauer lässt sich der Parallelismus beider Erscheinungen in einer eigens im Interesse dieser Frage von mir ausgeführten Untersuchung[2]) über Zuckerinversion verfolgen.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Inversionskoeffizienten verschiedener Säuren bei den Verdünnungen 2, 10 und 100 l und daneben die Leitfähigkeiten in willkürlicher, im Interesse der Vergleichbarkeit gewählter Einheit.

	Verdünnung	Inversion	Leitung
Ameisensäure	2 l	0·663	0·651
„	10	1·352	1·396
„	100	3·72	4·04
Essigsäure	2	0·201	0·193
„	10	0·430	0·440
Propionsäure	2	0·154	0·146
„	10	0·341	0·352
„	100	0·974	1·111
Buttersäure	2	0·158	0·146
„	10	0·362	0·371
„	100	1·003	1·163
Bernsteinsäure	2	0·242	0·240
„	10	0·536	0·540
„	100	2·016	2·136

[1]) Ausführlichere Belege hierzu werden bald veröffentlicht werden.

[2]) J. pr. Ch. 31, 307. 1885.

	Verdünnung	Inversion	Leitung
Salpetersäure	10	33·1	31·9
„	100	31·7	33·3
Schwefelsäure	2	21·3	18·3
„	10	20·8	20·8
„	100	26·5	27·5

Die charakteristischen Unterschiede der schwachen und der starken Säuren treten beiderseits auf das deutlichste hervor. Was die Erklärung der noch vorhandenen Differenzen anlangt, so muss auf die Abhandlung[1]) verwiesen werden.

10. **Die Leitfähigkeit der Basen.** Für die löslichen Basen gelten ganz ähnliche Gesetze,[2]) wie sie für die Säuren gefunden wurden. Auch bei diesen wächst die molekulare Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung bis zu einem Maximalwert, und zwar nach einem Gesetz, welches mit dem für die Säuren gefundenen (S. 831) nicht nur der Form nach, sondern auch in Bezug auf die charakteristische Konstante übereinstimmt. Setzt man auch hier den Maximalwert der Leitfähigkeit gleich 90 und betrachtet die einzelnen Werte als Winkel, so gilt für die Basen die gleiche Formel $\log. \tang. m = C(p - p_0)$, wo der Koeffizient C innerhalb der Grenzen 0·13 bis 0·15 sich bewegt.

Was die Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Reaktionsgeschwindigkeit anlangt, so ist sie auch hier vorhanden. In der nachfolgenden Tabelle stelle ich die oben (S. 820) mitgeteilten Geschwindigkeitskoeffizienten für die Verseifung des Essigäthers mit den entsprechenden Werten der elektrischen Leitfähigkeit zusammen.

	C	L		C	L
Natron	162	161	Amylamin	18·5	18·6
Kali	161	149	Allylamin	4·0	6·9
Lithion	165	142	Dimethylamin	22	23·5
Thalliumhydroxyd	158	156	Diäthylamin	26	28·3
Ammoniak	3·0	4·8	Trimethylamin	7·3	9·7
Methylamin	19	20·2	Triäthylamin	22	20·2
Äthylamin	19	20·5	Piperidin	27	27
Propylamin	18·6	18·4	Tetraäthylammon	131	128
Isobutylamin	14·4	15·2			

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung trotz der Extrapolation, welche die ersten Werte erfahren haben, recht genügend, und lässt nur beim Ammoniak, wo die störenden Nebenwirkungen ihren höchsten Wert

[1]) a. a. O. S. 314.

[2]) Ostwald, J. pr. Ch. (2) 33, 352. 1886.

erreichen, und etwa noch beim Allylamin, wo gleichfalls starke Nebenwirkungen vorhanden sind, zu wünschen übrig.

11. **Genauerer Vergleich der Leitfähigkeit mit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.** In der vorstehenden Tabelle zeigen Kali und Natron ziemlich verschiedene Leitfähigkeiten, dagegen aber nahe übereinstimmende Reaktionsgeschwindigkeiten. Ähnliche Erscheinungen haben sich an einigen Säuren beobachten lassen; Salzsäure und Äthylschwefelsäure leiten z. B. um etwa 10 Prozent verschieden, katalysieren aber gleich schnell Methylacetat. Verfolgt man diese Unterschiede genauer, so ergiebt sich, dass für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht der absolute, sondern der auf das Maximum bezogene Wert der Leitfähigkeit massgebend ist.

Besonders deutlich tritt diese Beziehung an den Säuren Nr. 4, 5 und 6 der Tabelle auf S. 823 hervor; dieselben sind alle in normaler Lösung fast ebenso stark wie Salzsäure, leiten aber durchschnittlich 20 Prozent schlechter; gleichzeitig liegen ihre Maximalwerte bedeutend unter denen der Salzsäure.[1])

Ob durch die Beziehung auf die Maximalwerte die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten und Leitfähigkeiten ganz zum Verschwinden gebracht werden, kann ich noch nicht entscheiden, da ich meine Messungen über diese Frage noch nicht habe beendigen können. Doch ist es nicht zu erwarten, da auch die nach verschiedenen Methoden gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten mitunter auffällige Unterschiede gezeigt haben, die offenbar durch individuelle Ursachen veranlasst sind und noch der Aufklärung harren. Indessen werden unzweifelhaft die grössten Unterschiede beseitigt, und die benutzte Korrektion gewährt eine grössere Annäherung an die Wahrheit.

Fünftes Kapitel.

Einfluss der Natur, Zusammensetzung und Konstitution der Stoffe auf ihre Affinitätseigenschaften.

1. **Anfänge.** Die Idee, dass die Elemente, welche in chemische Verbindungen eintreten, diesen von ihren Eigenschaften und Eigentümlichkeiten mitteilen, ist eine sehr naheliegende. Sie bildete ursprünglich den ganzen Begriff Element, und nachdem seit Boyle der reale Be-

[1]) Unveröffentlichte Messungen.

griff der chemischen Elemente als der letzten, nicht weiter zerlegbaren stofflichen Bestandteile herrschend wurde, lenkten die Lehrbücher beständig die Aufmerksamkeit ihrer Leser darauf, wie so auffällig gross die Änderung der Eigenschaften der Stoffe durch den chemischen Vorgang sei; ein unverändertes Eintreten der Elemente mit ihren Eigenschaften wurde also als natürlich und zunächst zu erwarten angesehen.

Dass insbesondere der allgemeine chemische Charakter der Verbindungen von der Natur ihrer Bestandteile abhängig sei, ist eine früher ausnahmslos gemachte Annahme. Der Name Oxygenium oder Sauerstoff z. B. drückt die Anschauung Lavoisiers und seiner Zeitgenossen aus, dass die charakteristischen Eigenschaften der Säuren durch den Gehalt an diesem Element bedingt werden, und als man sauerstofffreie Säuren entdeckt hatte, schrieb man flugs die sauermachende Kraft den Halogenen, oder gar dem Wasserstoff zu. Dieselben Anschauungen durchziehen die elektrochemische Theorie von Berzelius und finden in ihr durch die Annahme der positiv und negativ elektrischen Ladungen der Atome ihre hypothetische Erklärung.

Im bewussten Gegensatz hierzu erklärten Dumas und die Vertreter der neueren Typentheorie die Form des Atomenkomplexes als massgebend für die chemischen Funktionen desselben, und die Natur seiner Bestandteile für irrelevant.

Es ist schon betont worden, wie diese Betrachtungsweise in ihrer Ausschliesslichkeit falsch, in wechselseitiger Bedingtheit mit der älteren aber berechtigt ist. Die Natur der Elemente bestimmt die Beschaffenheit der Verbindung ebenso, wie die Art ihrer Anordnung. Eine noch so grosse Anhäufung säurebildender Atome bringt keine Säure zu Stande, wenn das vertretbare Wasserstoffatom des Säuretypus fehlt, aber die sauren Eigenschaften der Säuren sind sehr verschieden, je nach der Natur der mit dem Wasserstoff verbundenen Elemente.

Diese Ausgleichung der entgegenstehenden Meinungen hat sich ohne wesentlichen Kampf vollzogen. Indessen sind die bezüglichen Vorstellungen ziemlich inhaltleer geblieben, weil die Ausführung messender Affinitätsbestimmungen, so sehr sie als Desideratum von jeher anerkannt wurde, erst der jüngsten Zeit angehört. Doch konnte es nicht fehlen, dass wenigstens in grossen Zügen einige charakteristische Thatsachen durch die allgemeinen Erfahrungen der chemischen Praxis sich im wissenschaftlichen Bewusstsein festsetzten.

2. **Die Affinitätseigenschaften der Elemente.** Zur Annahme des periodischen Systems der chemischen Elemente (I, 122) haben nicht am wenigsten die Regelmässigkeiten beigetragen, welche die Affinitätseigen-

schaften der Elemente in Bezug auf dies System erkennen lassen. Verfolgt man in der Tabelle von Mendelejew (I, 123) die vertikalen Reihen, so nimmt in ihnen die Verwandtschaft zum Sauerstoff ziemlich regelmässig in jeder halben Periode ab. Ebenso geht der Charakter der Sauerstoffverbindungen stetig von dem starker Basen zu dem starker Säuren über. Ähnliches gilt für die Verwandtschaft zu Chlor und Schwefel. Dagegen nimmt die Verwandtschaft zu Wasserstoff, soweit derselbe überhaupt Verbindungen bildet, innerhalb der halben Perioden mit wachsendem Atomgewicht zu. Indessen sind diese Aufstellungen nur rohe Schätzungen, die nicht zu numerischen Ergebnissen geführt haben.

Ein Versuch, quantitative Beziehungen solcher Art aufzustellen, ist von A. Potylitzin gemacht worden.[1] Dieser Forscher, der sich namentlich durch die energische Bekämpfung von Berthelots irrtümlichem „Satze von der grössten Arbeit" um die Verwandtschaftslehre verdient gemacht hat, gelangte bei seinen Versuchen über die Verdrängung des Chlors aus Metallchloriden durch Brom zu folgender Regel: bei der Wechselwirkung zwischen gleichen Äquivalenten Brom und Metallchlorid ist die Menge des verdrängten Chlors den Atomgewichten der Metalle direkt und dem Quadrat ihrer Valenz umgekehrt proportional.

Zum Erweis des Satzes dient folgende Tabelle.

	%	C		%	C		%	C		%	C		%	C
Li	1·84	3·80	Ca	2·5	16·0	Bi	5·38	39	Sn	1·49	79	Fe	0·72	156
Na	5·56	4·13	Sr	5·21	16·7									
K	9·78	4·00	Ba	7·78	17·6									
Ag	27·28	3·98	Hg	12·02	16·6									
			Pb	12·43	16·7									

Unter % sind die Prozente des verdrängten Chlors, unter C die Quotienten der Atomgewichte durch diese Zahl aufgeführt. Der Mittelwert der ersten Reihe ist 3·98, der der zweiten $16{\cdot}71 = 4 \times 4{\cdot}18$, in der dritten bis fünften Reihe ist nur je ein Repräsentant vorhanden, welche für C die Werte $9 \times 4{\cdot}3$, $16 \times 5{\cdot}0$ und $36 \times 4{\cdot}3$ liefern. Der angeführten Regel gemäss wird also die verdrängte Chlormenge x in Prozenten annähernd durch die Formel

$$x = 4\,\frac{A}{v^2}$$

ausgedrückt.

[1]) Journ. russ. chem. Ges. 8, 193; 11, 413; 13, 183 u. ff; auch B. B. 12, 2369. 1879 und ib. 17, 1308. 1884.

Neuerdings sind zu diesen Werten die mit Kobalt und Nickel erhaltenen hinzugefügt worden. Für Kobalt ergab sich $x = 3{\cdot}82$, für Nickel 3·66, woraus die Konstante $C = 15{\cdot}5$ und 16·0, also der Faktor 3·9 und 4·0, in Übereinstimmung mit der Regel folgt.

Abgesehen von der zweifelhaften Rechnung mit „sechswertigem“ Eisen, und von der Notwendigkeit, die Bestimmungen der drei letzten Spalten zu vermehren, wird die Regel durch die Erfahrung in auffälliger Weise bestätigt. Eine rationelle Begründung derselben hat der Autor nicht gegeben. Auch bleiben im einzelnen mancherlei Punkte aufzuklären. Zunächst der Einfluss der Temperatur. Da die Verdrängung des Chlors durch Brom Wärme verbraucht, so muss sie mit steigender Temperatur zunehmen, wie auch von Potylitzin thatsächlich beobachtet wurde. Da dieser Wärmeverbrauch aber sehr verschieden ist, so wird auch der Einfluss der Temperatur wechseln. Damit aber die fragliche Regel, welche offenbar nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden sein darf, bestehen bleibt, dürfte sich der Temperatureinfluss nur auf den Wert der Konstanten in der Gleichung erstrecken, müsste also für alle Stoffe gleich sein. Über diesen zweifelhaften Punkt wäre Aufklärung dringend zu wünschen.

Ferner ist die Beziehung auf die „Menge des verdrängten Chlors“ keine rationelle. Die fraglichen Vorgänge verlaufen zwischen festen und gasförmigen Stoffen; das chemische Gleichgewicht wird daher nicht durch die Menge des ersteren, sondern durch das Verhältnis der letzteren bestimmt. Bei der eingehaltenen Versuchsanordnung giebt allerdings der Bruchteil x des aus dem Chlorid verdrängten Chlors auch gleichzeitig die Menge des neben Brom gasförmig vorhandenen Chlors an; das Verhältnis der Verwandtschafts- oder Geschwindigkeitsgrössen, welche hier offenbar das vergleichbare Mass abgeben, ist aber nicht $x : 1$, wie Potylitzin rechnet, sondern es ist $x : (1 - x)$ (S. 666), und auf dieses Verhältnis müsste sich ein wirkliches Naturgesetz beziehen. So lange die Werte von x klein sind, wie das meist der Fall ist, sind beide Funktionen annähernd proportional; sie hören aber bei etwas grösserem Betrag bald auf, es zu sein.

Trotz dieser Einwände, welche hoffentlich durch fernere Untersuchungen sich werden beseitigen lassen, sind die Arbeiten von Potylitzin als erster und vielversprechender Schritt auf dem Wege der numerischen Bestimmung der Affinitätseigenschaften der Elemente von unzweifelhafter Bedeutung.

3. **Die Esterbildung.** Im Anschluss an die mehrfach erwähnten Arbeiten von Berthelot und Péan de St. Gilles hat N. Menschutkin

speziell den Einfluss der Natur und Konstitution der Säuren und Alkohole auf die Geschwindigkeit der Esterbildung und das schliessliche Gleichgewicht zum Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gemacht.[1]) Diese beziehen sich auf die Geschwindigkeit der Esterbildung, sowie auf die Grenze, bei welcher sich das Gleichgewicht zwischen den vier Komponenten, Säure, Alkohol, Ester und Wasser, herstellt. Für die „Reaktionsgeschwindigkeit" führt Menschutkin die während der ersten Stunde der Reaktion umgesetzte Menge ein. Dass dies eine sehr unentwickelte Art ist, die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit zu messen, ist einleuchtend; diese müsste nach der oben (S. 650) gegebenen Formel berechnet werden. Die von Menschutkin benutzten Zahlen ändern sich zwar in gleichem Sinne mit den Geschwindigkeitskoeffizienten und halten dieselbe Reihenfolge ein, sie sind ihnen aber bei weitem nicht proportional. Sie können daher nur zu Schlüssen in Bezug auf grösser und kleiner, nicht aber zur Entwickelung numerischer Beziehungen dienen.

Zunächst untersuchte Menschutkin den Einfluss, welchen die Natur des Alkohols hat. Es ergab sich, dass die primären normalen Alkohole die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit und Grenze haben, mit Ausnahme des Methylalkohols, bei welchem namentlich die erste grösser ist. Die Versuche sind alle bei 155° angestellt worden, als Säure diente völlig reine Essigsäure. Die Zahlen sind:

	„Geschwindigkeit"	Grenze
Methylalkohol	55·6	69·6
Äthylalkohol	46·8	66·6
Propylalkohol	46·5	66·9
Butylalkohol	46·9	67·3
Octylalkohol	46·6	72·3

Beim Octylalkohol ist die Grenze höher, doch ist das System wohl nicht mehr homogen.

Auch die ungesättigten primären, sowie die nicht normalen primären Alkohole geben abweichende Zahlen.

Allylalkohol	36·8	—
Benzylalkohol	37·8	59·4
Zimmtalkohol	37·2	60·8
Isobutylalkohol	44·4	67·4

Isobutylalkohol schliesst sich einigermassen den früheren an, die anderen zeigen niedere Werte.

---

[1]) L. A. 195, 334. 1879 und 197, 193. 1879; ausführlicher A. ch. ph. (5) 20, 289. 1880; 23, 14. 1881; 30, 81. 1883.

Sekundäre Alkohole zeigen sich noch stärker abweichend:

	„Geschwindigkeit“	Grenze
Dimethylcarbinol	26·5	60·5
Äthylmethylcarbinol	22·6	59·3
Hexylmethylcarbinol	21·2	62·0
Isopropylmethylcarbinol	19·0	59·3
Diäthylcarbinol	16·9	58·6
Äthylvinylcarbinol	16·9	52·3
Diallylcarbinol	10·6	50·1

Die „Geschwindigkeiten“, sowie die Grenzen werden kleiner, auch zeigt sich der vermindernde Einfluss der ungesättigten Radikale.

Tertiäre Alkohole lassen sich nur schlecht untersuchen, weil sie bei 155° schon teilweise in Wasser und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen. Sie zeigen sehr viel kleinere „Geschwindigkeiten“, denn nach einer Stunde sind nur ein oder zwei Prozent der vorhandenen Säure neutralisiert. Da Phenol gleichfalls sehr kleine Werte ergab, betrachtet Menschutkin dasselbe als einen wahren tertiären Alkohol.

Ganz entsprechende Ergebnisse wurden mit zwei- und mehratomigen Alkoholen erlangt.

Nach Untersuchung der Alkohole ging Menschutkin zu der der Säuren über. Die allgemeinen Ergebnisse waren ähnliche, wie aus den nachstehenden, mit Isobutylalkohol erhaltenen Zahlen hervorgeht.

Primäre Säuren.		
Ameisensäure	61·7	64·2
Essigsäure	44·4	67·4
Propionsäure	41·2	68·7
Buttersäure	33·3	69·5
Capronsäure	33·1	69·8
Caprylsäure	30·9	70·9
Sekundäre Säuren.		
Isobuttersäure	29·0	69·5
Methyläthylessigsäure	21·5	73·7
Tertiäre Säuren.		
Trimethylessigsäure	8·3	77·6
Dimethyläthylessigsäure	3·5	74·2
Heptylsäure	0·45	—
Decylsäure	0·49	—
Aromatische Säuren.		
Benzoësäure	8·6	72·6
p-Toluylsäure	6·6	76·5
Phenylessigsäure	48·8	73·9
Phenylpropionsäure	40·3	72·0
Cuminsäure	6·2	75·9
Zimmtsäure	11·6	74·6

Zwischen den primären und sekundären Säuren sind keine grossen Unterschiede vorhanden; die Zahlenreihen gehen in einander über. Dagegen scheiden sich die tertiären Säuren wie die tertiären Alkohole durch ihre sehr kleinen Geschwindigkeiten scharf von jenen. Sehr bemerkenswert ist in dieser Beziehung das Verhalten der aromatischen Säuren; während die tertiäre Benzoë- und Toluylsäure kleine Geschwindigkeit zeigt, giebt die primäre Phenylessigsäure, welche mit der Toluylsäure isomer ist, die hohen Werte der primären Fettsäuren. Indessen giebt die m-Nitrobenzoësäure die Geschwindigkeit 24·7, welche mit der der sekundären Säuren zusammenfällt, obwohl sie ebenso tertiär ist, wie die Benzoësäure. Die entwickelten Unterschiede gelten daher nur für solche Säuren, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

Was nun die Verwertung dieser Ergebnisse in allgemeinem Sinne, also abgesehen von Nebenanwendungen, wie die Diagnose tertiärer Verbindungen u. dergl. anlangt, so steht derselben die bedeutende Komplikation des untersuchten Vorganges entgegen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von sechs verschiedenen Affinitätswirkungen zwischen den vier Komponenten Säure, Alkohol, Ester und Wasser ab, die man aus den Versuchen nicht einzeln bestimmen kann, und über die man somit nichts erfährt. Indessen sind die Arbeiten insofern von grundlegendem Werte, als sie den grossen Einfluss der chemischen Konstitution auf die Affinitäswirkungen zuerst in umfassender Weise zur Anschauung gebracht haben.

4. **Eigene Forschungen.** Seit ich durch die Ausbildung der volumchemischen und optisch-chemischen Methode Mittel besass, die Affinitätsgrössen der Säuren (und Basen) in Zahl und Mass zu bestimmen, und zwar Mittel, welche sich wegen der verhältnismässig geringen erforderlichen Substanzmengen auch auf die schwerer zu erlangenden Verbindungen anwenden lassen, war ich bemüht, die unzweifelhaft vorhandenen Beziehungen zwischen den Affinitätszahlen und der Zusammensetzung und Konstitution der wirkenden Stoffe eingehend zu studieren. In den vorigen Kapiteln habe ich die folgeweise Entwicklung immer handlicherer und allgemeinerer Methoden, welche sich mir zu dem erwähnten Zweck darboten, geschildert. Ihren vorläufigen Abschluss hat diese Entwicklung in der Erkenntnis der Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit gefunden. Die Bestimmung der letzteren ist dank den Arbeiten von F. Kohlrausch eine so einfach, schnell und genau auszuführende Operation geworden, dass es gegenwärtig weniger Zeit beansprucht, die molekulare Leitfähigkeit und

damit die Affinitätsgrösse eines Stoffes zu bestimmen, als etwa seine Dampfdichte.

Ich habe deshalb an allen der Messung und mir zugänglichen Säuren und Basen solche Bestimmungen ausgeführt[1]) und teile nachstehend die Ergebnisse meiner Messungen mit. Dieselben sind sämtlich bei 25° in wässerigen Lösungen, welche eine Gramm-Molekel in 2, 4, 8, 16..., allgemein in 2^p l Flüssigkeit enthielten, angestellt worden. Ich rechne die früher auf das Maximum = 90 (S. 829) bezogenen Werte des allgemeineren Vergleichs wegen auf Quecksilbereinheiten um, und hebe hier noch hervor, dass das Verdünnungsgesetz (S. 831) sich an sämtlichen, die Zahl 100 übersteigenden einbasischen Säuren, welche ich untersuchen konnte, ausnahmelos bewährt hat.

5. **Wasserstoffsäuren.** Wie schon Kohlrausch fand, sind die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods von nahe gleicher Leitfähigkeit, und auch ihre Reaktionsfähigkeit hat sich als gleich ergeben. Sie sind dem Maximum sehr nahe, und gehören daher zu den stärksten Säuren, die es giebt. Die beobachteten Werte sind nachstehend angegeben; p bezeichnet den Verdünnungsexponenten $2^p = v$, wo v die Zahl der Liter ist.

p	v	HCl	HBr	HJ	p	v	HCl	HBr	HJ
1	2	331	341	341	7	128	376	380	380
2	4	343	354	353	8	256	378	380	381
3	8	355	361	360	9	512	380	381	381
4	16	362	367	367	10	1024	380	380	379
5	32	369	373	372	11	2048	380	377	378
6	64	374	377	377	12	4096	376	372	373

Als viertes Glied wird diesen Säuren gewöhnlich die Fluorwasserstoffsäure angereiht. Nach den Messungen Thomsens über die Verdrängung der Flusssäure aus ihrer Natriumverbindung durch Salzsäure, aus welchen derselbe eine höchst geringe „Avidität" der ersteren Säure berechnete, ist ein kleiner Wert des molekularen Leitvermögens zu erwarten, dessen Bestätigung um so interessanter ist, als die Flusssäure eine ungewöhnlich grosse Neutralisationswärme besitzt und daher nach den von Berthelot noch immer vertretenen Anschauungen auch als besonders starke Säure wirken müsste. Meine Messungen ergaben folgende Werte:

Fluorwasserstoffsäure, HFl.

v	m	v	m
4	27·8	16	42·5
8	33·6	32	55·8

[1]) J. pr. Ch. 32. 300. 1885 und 33, 352. 1886.

v	m	v	m
64	73·8	1024	210
128	98·2	2048	253
256	129	4096	295
512	166		

Während Salzsäure bei der Verdünnung v = 4 die Leitfähigkeit 343 aufweist, ist die der Flusssäure etwa 12mal geringer. Sie entspricht ungefähr der selenigen Säure und ist noch schwächer als Monochloressigsäure. Dies Ergebnis stimmt mit dem von Thomsens Messungen überein und liefert einen neuen Beweis dafür, dass die Affinitätseigenschaften der Säuren mit ihren Neutralisationswärmen in keiner erkennbaren Beziehung stehen.

Bei den Versuchen mit Flusssäure waren alle Glasteile des Apparates mit Wachs und Paraffin überzogen worden, so dass die Säure sich nicht verunreinigen konnte. Doch enthielt das verwendete „chemisch reine“ Präparat kleine Mengen Kieselflusssäure, denn es gab mit Barytwasser eine geringe Trübung, und beim Titrieren schlug die rote Farbe des Phenolphtaleïns wiederholt nach einigen Sekunden in weiss um, einer Umwandlung der Kieselflusssäure in Kieselsäure und Flusssäure unter dem Einfluss des Alkalis entsprechend. Dieser Umstand, dem ich aus Mangel an den erforderlichen Geräten von Platin einstweilen nicht abzuhelfen im stande war, macht die obenstehenden Messungen etwas unsicherer, als meine anderen, doch kann der mögliche Fehler 3 bis 5 Prozent nicht übersteigen. Insbesondere schreibe ich das schliessliche auffallend schnelle Anwachsen der Werte der Gegenwart der Kieselflusssäure (s. w. u.) zu.

Jedenfalls aber sieht man, dass die Fluorwasserstoffsäure von den drei anderen Wasserstoffsäuren ganz wesentlich verschieden ist. Es wäre noch die Frage aufzuwerfen, ob man sie nicht, wie durch die Bildung von sauren Salzen und Doppelverbindungen nahe gelegt wird, als zweibasische Säure, $H_2 Fl_2$, auffassen kann. Doch geht aus den vorstehenden Messungen unzweideutig hervor, dass die Elektrolyse nach dem Schema H/Fl und nicht nach $H/H Fl_2$ erfolgt, denn bezieht man die molekularen Leitfähigkeiten durch Division mit zwei auf $H_2 Fl_2$, so lässt sich die Zahlenreihe nicht mit den Typen der zweibasischen Säuren, wie sie oben (S. 832) geschildert sind, in Übereinstimmung bringen.

Zwei andere Säuren, welche sich den Halogenwasserstoffsäuren nahe anschliessen, sind die Cyan- und die Rhodanwasserstoffsäure. Von

ersterer ist bekannt, dass sie schlecht leitet, an der zweiten sind bisher meines Wissens keine Messungen ausgeführt worden.

Blausäure wurde durch Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure dargestellt und durch Titrieren mit $^1/_{10}$-Silberlösung auf die Verdünnung $HCN = 4$ l gebracht. Die erhaltene Flüssigkeit leitete nur wenig besser, als reines Wasser; ich erhielt folgende Zahlen:

Cyanwasserstoff, CNH.

4	0·33
8	0·38
16	0·43
32	0·46

Eine Berechnung dieser Werte ist zwecklos; die eigene Leitung des Wassers und vielleicht auch Spuren fremder Stoffe, welche beim Destillieren mitgekommen waren, mögen einen grossen Anteil an den beobachteten Zahlen haben. Ich will nicht versäumen, zu betonen, dass die Destillation mit aller Vorsicht geführt wurde und in dem vollkommen wasserklaren Filtrat keine Spur Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum zu entdecken war; doch ist bekannt, dass die Empfindlichkeit des elektrischen Leitvermögens die der chemischen Reaktionen weit übertrifft.

Der Cyanwasserstoff erweist sich also auch in seinem elektrolytischen Verhalten als eine so schwache Säure, dass ihm der Name einer solchen kaum zukommt. Seine Konstitution ist zur Zeit noch zweifelhaft; nach den vorliegenden Ergebnissen scheint mir die Auffassung dieses Körpers als Kohlenstoffimid, CNH, näher liegend zu sein, als die als Stickstoffmethan, HCN, doch steht eine Entscheidung noch aus.

Es schien mir von Interesse, mit dem Verhalten des Cyanwasserstoffs das des Schwefelcyanwasserstoffs zu vergleichen. Rhodanammonium wurde durch Bleiacetat gefällt, das Rhodanblei sehr gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach der Entfernung des letzteren durch Erwärmen wurde die Lösung auf die Stärke $HSCN = 2$ l gebracht. Sie liess sich mit Phenolphtaleïn vollkommen scharf titrieren.

Die Messungen ergaben folgende Resultate:

Rhodanwasserstoffsäure, HSCN.

2	326	64	362
4	337	128	367
8	345	256	367
16	352	512	369
33	358	1024	367

Wie man sieht, gehört die Rhodanwasserstoffsäure zu den stärksten Säuren; sie kommt der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ganz nahe.

Ich muss gestehen, dass mir dies Resultat unerwartet war. Dass eine Steigerung der sauren Eigenschaften durch den Eintritt des Schwefels bewirkt werden würde, liess sich allerdings voraussehen, nicht aber, dass diese so beträchtlich sei. Deshalb wurde die Säure auch nach der Methylacetatmethode untersucht; ihre Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich im Mittel 13·72; für Chlorwasserstoff ist sie unter gleichen Umständen 14·49. Also auch nach dieser Methode werden beide Werte nahezu gleich gefunden; sie stehen im Verhältnis 1 : 1·06, während die Leitfähigkeit 1 : 1·02 ergiebt.

Es ist sehr merkwürdig, dass zwei so nahe verwandte Stoffe, wie Cyan- und Rhodanwasserstoff, diese enorme Verschiedenheit ihrer sauren Eigenschaften aufweisen, welche sie an die äussersten Grenzen der überhaupt vorkommenden Werte setzt. Die Konstitution der Rhodanwasserstoffsäure wird, wie bekannt, mit ziemlicher Sicherheit durch die Formel $HSCN$ dargestellt, wonach sie als ein Derivat des Schwefelwasserstoffs erscheint. Nun ist dieser auch eine sehr schwache Säure, und es erscheint unverständlich, dass das Cyan, dessen Wasserstoffverbindung kaum Säurecharakter hat, beim Eintritt in den Schwefelwasserstoff die sauren Eigenschaften desselben so ausserordentlich steigert, wenn es mit dem Schwefelwasserstoffrest in derselben Weise verbunden ist, wie mit dem Wasserstoff in der Blausäure. Nimmt man dagegen an, dass in der Blausäure der Wasserstoff nicht mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht, sondern mit dem Stickstoff, während der Schwefel des Rhodans mit dem Kohlenstoff in Verbindung ist, so sind beide Stoffe gar nicht ohne weiteres vergleichbar, und eine Erklärung ihres Verhaltens erscheint, wenn auch nicht gegeben, so doch wenigstens nicht ausgeschlossen.

Der Schwefelwasserstoff ist, wie erwähnt, eine sehr schwache Säure. Eine Lösung, von der 1 Ccm 12·5 Ccm $^1/_{100}$ normale Jodlösung verbrauchten, also $H_2S = 16$ l, zeigte zwischen 5 Mm entfernten Elektroden etwa 3000 S Widerstand. Dieser änderte sich allmählich, indem er geringer wurde, so dass keine genauen Messungen gemacht werden konnten. Ich führe zur Orientierung über die Grösse der molekularen Leitfähigkeit folgende Zahlen an:

Schwefelwasserstoff, H_2S.

16	0·70
32	0·91

Die Zahlen sind etwa 10mal kleiner, als für entsprechende Essigsäurelösungen. Wir sehen also aus einer äusserst schwachen Säure durch den Eintritt des Cyans eine der stärksten werden.

Noch frappanter ist die säurebildende Wirkung des Cyans in dem Falle der metallhaltigen Cyanwasserstoffsäuren. Ferrocyanwasserstoff, $H_4 Fe(CN)_6$, ist eine wohl charakterisierte Säure, die sich mit Phenolphtaleïn scharf titrieren lässt, obwohl sie neben den Elementen der Blausäure nur die des neutralen Eisencyanürs enthält. Ich untersuchte ein von Schuchardt erhaltenes Präparat von weisser, schwach bläulicher Farbe, das sich in Wasser zu einer fast farblosen, klaren Flüssigkeit auflöste, die an der Luft ziemlich rasch blau wurde.

Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4 Fe(CN)_6$.

		Äquiv.			Äquiv.
8	764	191	512	1139	285
16	821	205	1024	1220	305
32	876	219	2048	1293	323
64	938	235	4096	1365	341
129	998	250	8192	1435	359
256	1064	266	16384	1496	374

Die Zahlen der mittleren Kolumne sind auf das Molekulargewicht $H_4 Fe(CN)_6$ bezogen, die der letzten durch Division mit vier auf das Äquivalentgewicht. Letztere stimmen gar nicht mit den Reihen der einbasischen Säuren überein und beweisen daher, dass die Ferrocyanwasserstoffsäure mehrbasisch ist. Im übrigen erweist sich dieselbe als eine starke Säure, welche dem Maximum vierbasischer Säuren bei äusserster Verdünnung ganz nahe kommt.

Ich will noch hervorheben, dass die Genauigkeit der Messungen durch die Empfindlichkeit der Säure gegen freien Sauerstoff einigermassen beeinträchtigt worden ist, insbesondere bei den höheren Verdünnungen.

Im Anschluss an die besprochenen Wasserstoffsäuren will ich noch meine Messungen über die Kieselflusssäure mitteilen, welche zu einigen bisher nicht erwähnten Betrachtungen Anlass geben.

Kieselflusssäure, $H_2 Si Fl_6$.

2	203	512	389
4	244	1024	465
8	264	2048	612
16	285	4096	795
32	304	8194	962
64	321	16384	1098
128	336	32768	1200
256	354		

Die Kieselflusssäure zeigt einen Gang der Leitfähigkeit, wie er noch an keiner Säure beobachtet worden ist. Zu Anfang verhält sie

sich wie eine einbasische Säure von mittlerer Stärke, etwa der Jodsäure entsprechend; nachdem das Maximum der einbasischen Säuren überschritten ist, nehmen die Zahlen immer schneller zu, überschreiten das Maximum der zweibasischen Säuren, und ebenso das dreifache Maximum, trotzdem die Verdünnung schliesslich sehr erheblich ist, und die bei derselben durch die Unreinheit des Wassers eintretende Verminderung der Leitfähigkeit sehr stark wirken muss.

Die Erklärung für dieses Verhalten liegt nahe; es muss angenommen werden, dass bei starker Verdünnung die Kieselflusssäure in Kieselsäure und Fluorwasserstoff zerfällt: $H_2\,Si\,Fl_6 + 2\,H_2\,O = Si\,O_2 + 6\,HFl$. Selbst wenn wir die Kieselsäure als nichtleitend annehmen, wäre nach erfolgter Zersetzung die molekulare Leitfähigkeit der Zersetzungsprodukte die sechsfache einer einbasischen Säure, also im Maximum etwa 2400 Einheiten. Leider kann bis zu dieser Grenze die Verdünnung nicht getrieben werden.

Bemerkenswert, und mit den gewöhnlichen Vorstellungen über die Wirkung des Wassers auf chemische Verbindungen wenig im Einklange ist die Thatsache, dass die Spaltung der Kieselflusssäure erst bei ziemlich starker Verdünnung einigermassen beträchtlich wird; bei $v = 16$ ist schon nicht mehr als ein Prozent Säure in der Lösung enthalten, und hier erst scheint die Zersetzung ihren Anfang zu nehmen. Doch sind ja fast alle in dieser und der vorigen Abhandlung mitgeteilten Tabellen Bestätigungen für den sehr erheblichen Einfluss weiterer Wassermengen auch bei starker Verdünnung, so dass darin keine Ausnahme zu sehen ist.

Ich will noch betonen, dass die Zersetzung nur durch das Wasser, und nicht etwa durch die elektrischen Ströme verursacht ist, denn die Leitfähigkeit der verdünnten (teilweise zersetzten) Lösung ändert sich auch bei längerem Stromschlusse nicht merklich; es handelt sich also um feste Gleichgewichtszustände, welche momentan erreicht werden.

Das Verhalten der Kieselflusssäure wird uns später wiederholt den Schlüssel zum Verständnis der an leicht zersetzlichen Säuren gefundenen Werte liefern.

6. **Sauerstoffsäuren.** Ich stelle zunächst die Werte für Chlorsäure, Überchlorsäure, Jodsäure und Salpetersäure zusammen.

v	$HO.ClO_2$	$HO.ClO_3$	$HN.JO_2$	$HO{\cdot}NO_2$
2	331	336	181	331
4	341	349	215	342
8	350	359	251	352
16	357	366	282	361

v	$HO.ClO_2$	$HO.ClO_3$	$HO.JO_2$	$HO.NO_2$
32	363	374	307	367
64	367	379	327	371
128	374	381	341	375
256	377	382	348	376
512	377	382	353	377
1024	377	382	354	378
2048	371	379	352	375

Während Chlorsäure, Überchlorsäure und Salpetersäure einander sehr nahe stehen, entfernt sich die Jodsäure, wie in ihrem chemischen Verhalten, so auch in ihrer Leitfähigkeit, beträchtlich von jenen.

An diese Stoffe schliessen sich Bromsäure und Überjodsäure.

Bromsäure, $HO \cdot BrO_2$.

v		v	
32	337	512	371
64	347	1024	376
128	357	2048	378
256	366		

Wie man sieht, ist die Bromsäure entschieden schwächer, als die Bromwasserstoffsäure, und schliesst sich mehr der Jodsäure an, welcher sie indessen noch überlegen ist.

Überjodsäure.

v		v	
4	101	128	293
8	130	256	326
16	168	512	351
32	209	1024	363
64	253	2048	374

Man erkennt in den schnell zunehmenden Werten die mehrbasische Natur der Überjodsäure; da schon längst aus den chemischen Verhältnissen ein gleicher Schluss gezogen worden ist, so sind die vorliegenden Messungen eine neue Illustration des verschiedenen Verhaltens ein- und mehrbasischer Säuren.

Was aber in hohem Grade befremdlich erscheint, ist, dass die Überjodsäure viel schwächer ist, als die Jodsäure, und letztere wiederum der Jodwasserstoffsäure erheblich nachsteht. Dies Verhalten steht im Gegensatze dazu, dass die Überchlorsäure unzweifelhaft stärker ist, als die Chlorsäure. In dem einen (häufigsten) Falle nimmt also mit steigendem Sauerstoffgehalt die Acidität zu, im anderen Falle dagegen ab. Die Jod- und Überjodsäure stehen nun in dieser Beziehung nicht allein da, denn bei den Säuren des Phosphors zeigt sich in ganz

gleicher Weise eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei steigendem Sauerstoffgehalt.

Die Säuren des Phosphors.

v	HO, POH_2	$(HO)_2POH$	$(HO)_3PO$	v	HO, POH_2	$(HO)_2POH$	$(HO)_3PO$
2	131	121	60	128	314	298	225
4	161	146	72	256	330	316	262
8	194	175	90	512	339	329	297
16	230	208	116	1024	344	336	320
32	264	241	146	2048	346	339	335
64	293	274	183				

Ein Verständnis dieser merkwürdigen Beziehungen wird erst auf Grundlage fassbarer Vorstellungen über die Art und Weise, in welcher die Einzelatome einer Säure zu der resultierenden Affinitätsgrösse zusammenwirken, zu erzielen sein. Hier will ich nur darauf hinweisen, dass bei den Säuren, welche durch Sauerstoffaufnahme ihre Basizität nicht ändern, wie Chlorsäure und Überchlorsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure, auch die entsprechenden Selenverbindungen, jedesmal die sauerstoffreichere Säure die stärkere ist; wächst dagegen die Basizität durch den Zutritt von Sauerstoff, so nimmt die Acidität ab. Es liegt nahe, hier an eine Art Zersplitterung oder Zerfällung der vorhandenen Affinitätskräfte bei wachsender Basicität zu denken, doch lässt sich eine solche Vorstellung, wie erwähnt, noch nicht schärfer fassen. Selenige und schweflige Säure sind im Gegensatz hierzu viel schwächer, als Selen- und Schwefelsäure.

v	H^2SO^3	H^2SO^4	H^2SeO^2	H^3SeO^4
2	—	394	32·5	413
4	81	410	41·4	439
8	108	428	53·5	467
16	138	456	70·3	500
32	177	494	92·3	539
64	213	541	120	587
128	250	592	154	632
256	283	640	191	675
512	308	684	231	698
1024	327	719	267	721
2048	342	741	295	736
4096	351	753	312	741

Die Selensäure verhält sich, wie in fast allen anderen Beziehungen, so auch in ihrer Leitfähigkeit der Schwefelsäure durchaus ähnlich. Sie erweist sich aber etwas besser leitend, als Schwefelsäure, während Thom-

sen die letztere etwas stärker als die erstere gefunden hatte; ich bin nicht im stande, die Ursache des Unterschiedes anzugeben.

Die schweflige Säure leitet innerhalb des untersuchten Gebietes, ähnlich der selenigen Säure, als wenn sie einbasisch wäre.

Bemerkenswert ist, dass sie bedeutend stärker ist, als die selenige Säure, während die Selensäure der Schwefelsäure, wenn auch nur wenig, überlegen ist. Das erinnert daran, dass Bromwasserstoff ein wenig stärker ist, als Chlorwasserstoff, Chlorsäure dagegen die Bromsäure entschieden übertrifft.

Im Anschluss an die eben besprochenen Sauerstoffsäuren des Schwefels und Selens sollen hier noch die beiden anderen, im freien Zustande bekannten Säuren des ersteren, die Unterschwefelsäure und die Tetrathionsäure behandelt werden.

Unterschwefelsäure, $H^2S^2O^6$.

4	675	128	756
8	681	256	765
16	707	512	771
32	725	1024	778
64	741	2048	778

Unterschwefelsäure ist, wie aus den vorstehenden Zahlen geschlossen werden muss, eine sehr starke Säure, und gestattet deshalb keine Entscheidung, ob sie ein- oder zweibasisch ist; sie könnte ebenso gut dem Typus der Salpetersäure, wie dem der Methylendisulfonsäure angehören. Auffällig ist, dass die Zahlen über das gewöhnliche Maximum, welches bei etwa 765 liegt, um fast 2 Prozent hinausgehen. Ich habe mich überzeugt, dass keine Beobachtungsfehler diese Anomalie veranlassen.

Eine ähnliche Abweichung in höherem Grade zeigt die Tetrathionsäure.

Tetrathionsäure, $H_2 S_4 O_6$.

8	684	256	771
16	702	512	779
32	785	1024	791
64	739	2048	798
128	758	4096	802

Die Zahlen gehen sehr erheblich über das Maximum der zweibasischen Säuren hinaus, der grösste Wert ist 802, statt 765, also fast 5 Prozent zu hoch.

7. **Fettsäuren.** Über die ersten Glieder dieser Reihe sind oben schon Mitteilungen gemacht worden; ich stelle nachstehend alle Messungen zusammen, welche ich an Stoffen dieser Gruppe ausgeführt habe.

In der Tabelle bedeutet 1. Ameisensäure, 2. Essigsäure, 3. Propionsäure, 4. Buttersäure, 5. Isobuttersäure, 6. Valeriansäure aus Amylalkohol, 7. Valeriansäure aus Baldrianwurzel, 8. Capronsäure aus Capronitril, 9. Capronsäure durch Gährung erhalten.

v	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2	7·48	2·21	1·71	1·67	1·67	—	—	—	—
4	10·5	3·21	2·55	2·57	2·58	2·61	2·66	—	—
8	14·6	4·59	3·70	3·72	3·78	3·86	3·94	—	—
16	20·4	6·44	5·30	5·43	5·41	5·58	5·68	—	—
32	28·2	9·03	7·52	7·69	7·68	7·94	8·11	7·22	7·17
64	39·0	12·5	10·6	10·9	10·8	11·2	11·5	10·3	10·2
128	53·6	17·3	14·9	15·2	15·1	15·7	16·0	14·5	14·4
256	72·3	24·0	20·9	21·4	21·2	21·9	22·3	20·3	20·3
512	95·4	32·9	29·2	29·8	29·2	30·4	31·0	28·3	28·1
1024	123	44·5	40·6	41·4	40·4	41·9	42·8	39·2	38·8
2048	152	61·4	56·1	56·8	55·1	57·1	58·6	53·5	53·0

Während die drei ersten Glieder der Reihe ein regelmässiges Kleinerwerden des molekularen Leitvermögens mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt zeigen, bewegen sich die folgenden Säuren alle um nahezu gleiche Werte. Freilich sind sie nicht ganz vergleichbar, und erst eine Untersuchung an vollkommen reinem und einheitlichem Material könnte die etwaigen Gesetzmässigkeiten innerhalb des engen Gebietes der vorhandenen Unterschiede zu Tage treten lassen. Ich habe die umständliche Darstellung der fraglichen Stoffe nicht unternommen, da mir die mögliche wissenschaftliche Ausbeute nicht so bedeutend erscheint, dass ich die erforderliche Zeit anderen, näher liegenden Aufgaben entziehen mochte. Nur das will ich noch betonen, dass die von Menschutkin bei der Ätherifizierung gefundenen Unterschiede primärer und sekundärer Säuren hier jedenfalls nicht auftreten; Buttersäure und Isobuttersäure haben nahezu identisches Leitvermögen.

8. **Substitutionsprodukte der Fettsäuren.** Der Hauptgrund von Berzelius' Widerstande gegen die Substitutiontheorie lag darin, dass er den „elektropositiven“ Wasserstoff nicht durch das „elektronegative“ Chlor vertreten denken konnte, zumal nach Dumas' Ansicht diese Vertretung keinen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Stoffes haben sollte. Ein solcher Einfluss ist nun in der That im erwarteten Sinne vorhanden: die sauren Eigenschaften der Säuren werden durch eintretendes Chlor (und ähnlich wirkende Elemente oder Radikale) stets verstärkt, wie ich zuerst auf volumchemischem Wege (S. 789) im Jahre 1878 gezeigt habe. Und zwar nimmt die Acidität mit der Zahl der eintretenden Chloratome zu; Trichloressigsäure nähert sich schon den

starken Mineralsäuren. Doch ist bemerkenswert, dass sie die Chlorwasserstoffsäure nicht erreicht; das eine Chloratom der letzteren wirkt stärker, als die drei Chloratome der ersteren zusammen. Die Ursache davon habe ich in der räumlichen Entfernung der wirkenden Atome gesucht; in der Salzsäure ist das Chlor unmittelbar, in der Trichloressigsäure nur durch Vermittelung zweier Kohlenstoffatome mit dem Wasserstoff verbunden.

Die beobachteten Werte der Leitfähigkeit sind:

v	$CH^2Cl.COOH$	$CHCl^2.COOH$	$CCl^3 \cdot COOH$
2	21·2	109	245
4	29·7	146	279
8	40·5	183	302
16	54·6	222	317
32	73·4	256	327
64	97·4	286	333
128	126	308	336
256	161	324	340
512	199	339	338
1024	236	342	339
2048	270	343	336

Für die beiden Umstände, welche die Affinitätsgrösse der Säuren beeinflussen, die Natur und Stellung der Substituenten, werden wir fortlaufend weitere Beispiele finden.

Die der Monochloressigsäure analoge Monobromessigsäure gab folgende Werte:

Monobromessigsäure; $CH_2Br.COOH$.

8	36·7	256	156
16	50·5	512	196
32	68·4	1024	236
64	91·8	2048	272
128	121		

Mit der Monochloressigsäure verglichen, hat die Bromverbindung etwas kleinere Werte, die sich jenen zunehmend nähern; bei äusserster Verdünnung eilt sie der ersteren voraus. Ob das an der leichteren Zersetzlichkeit der Bromessigsäure liegt, kann ich nicht entscheiden; jedenfalls darf man den Schluss ziehen, dass bei einer Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, wie durch Brom sehr nahe derselbe Einfluss ausgeübt wird.

Die gleichfalls analoge Cyanessigsäure steht den genannten Säuren gleichfalls nahe, ist aber merklich stärker als diese.

Cyanessigsäure, $CH_2\,CN.COOH$.

4	44·4	128	178
8	59·6	256	220
16	80·4	512	260
32	107	1024	294
64	140	2048	318

Da ich einen derartig starken Einfluss der Substitution durch Cyan anfangs für unwahrscheinlich hielt, so untersuchte ich das Präparat auf die Gegenwart stärkerer Säuren, doch erwies es sich völlig frei von Salzsäure, Salpeter- und Schwefelsäure.

Die Cyanessigsäure hat somit thatsächlich stärker saure Eigenschaften, als die Chlor- und Bromessigsäure. Wir haben schon früher, bei der Rhodanwasserstoffsäure, den sehr stark acidifizierenden Einfluss des Cyans kennen gelernt, der sich hier wiederum geltend macht.

Von den Substitutionsprodukten der höheren Fettsäuren habe ich nur wenige untersucht. Unter ihnen sind von hervorragendem Interesse die isomeren Verbindungen, welche durch Substitution derselben Säure an verschiedenen Kohlenstoffatomen entstehen, da bei denselben sich nach früheren Messungen der Einfluss des substituierenden Atoms um so geringer erweist, je weiter es vom Carboxyl getrennt ist.

Durch Erhitzen von Propionsäure mit Brom und einem Tropfen Schwefelkohlenstoff auf 140° und fraktionierte Destillation des Produktes wurde α-Brompropionsäure von 200° bis 208° Siedepunkt erhalten, welche durch längeres Stehen über Ätzkalk von Bromwasserstoff möglichst befreit wurde. Da sich die Lösung der Säure mit Silbernitrat alsbald zersetzt, konnte ich nicht prüfen, ob sie frei von Bromwasserstoff war. Ich habe deshalb die Säure einmal so untersucht, wie ich sie erhalten hatte, und sodann etwas Silberoxyd hinzugefügt. Es entstand eine weisse Trübung, und gleichzeitig liess sich Silber in der Lösung nachweisen; das klare Filtrat trübte sich nach kurzer Zeit von neuem, und das dauerte fort, bis etwa nach einer Stunde alles Silber aus der Lösung verschwunden war. Durch diese Behandlung musste sämtliche freie Bromwasserstoffsäure, wenn solche vorhanden war, entfernt und ein kleiner Teil der α-Brompropionsäure in Milchsäure umgewandelt sein; das Leitvermögen dieser Lösung stellte eine untere Grenze dar, während das der ursprünglichen Lösung nur grösser sein konnte, als das der reinen Säure. Zwischen beiden Reihen, die nur wenig von einander abwichen, liegt der wahre Wert.

α-Brompropionsäure, $CH_3.CH\,Br.COOH$.

2	23·7	8	44·7
4	33·4	16	58·3

32	74·6	512	109
64	96·0	1024	228
128	122	2048	264
256	153		

Die entsprechende β-Brompropionsäure habe ich noch nicht darzustellen Zeit gefunden. Dagegen habe ich β-Jodpropionsäure (aus Glycerinsäure und Phosphorjodür gewonnen) untersucht; bei der grossen Ähnlichkeit der entsprechenden Brom- und Jodverbindungen ist zu erwarten, dass ihre Leitfähigkeit von der der Brompropionsäure nicht viel abweichen wird.

β-Jodpropionsäure, $CH_2 J.CH_2.COOH$.

4	6·52	128	35·9
8	9·39	256	49·3
16	13·3	512	67·3
32	18·6	1024	90·7
64	25·9	2048	

Wie wegen der entfernteren Stellung des Jodatoms zum Carboxyl zu erwarten war, ist die β-Jodpropionsäure sehr viel schwächer, als die α-Brompropionsäure. Ich verkenne nicht, dass der Nachweis nicht einwurfsfrei ist, doch habe ich es nicht für dringlich gehalten, auch die β-Bromverbindung zu untersuchen, da weiter unten bei Gelegenheit der Oxysäuren das gleiche Resultat sich beim Vergleich der Milchsäure und der β-Oxypropionsäure nachgewiesen werden wird.

9. **Oxysäuren.** Den drei chlorsubstituierten Essigsäuren entsprechen die Hydroxylverbindungen Glycolsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure welch letztere als ein Anhydrid der Trioxyessigsäure aufgefasst werden kann:

$$C(OH)_3.COOH = CO(OH).COOH + H_2O.$$

Ich habe sie sämtlich untersucht.

	Glycolsäure.	Glyoxalsäure.	Oxalsäure.
2	6·14	10·9	120
4	8·88	15·5	152
8	12·5	21·7	187
16	17·6	30·2	224
32	24·5	41·7	261
64	34·0	57·3	293
128	47·0	77·8	319
256	64·1	104	339
512	86·6	136	355
1024	114	174	371
2048	147	214	391

Durch den Eintritt des Hydroxyls für Wasserstoff ist die Leitfähigkeit der Glycolsäure der Essigsäure gegenüber gesteigert, doch beträgt die Steigerung viel weniger, als die durch Chlor oder Brom bewirkte.

Glyoxalsäure ist ihrerseits stärker als Glycolsäure, aber nicht beträchtlich, insbesondere bei weitem nicht in dem Verhältnisse wie Di- und Monochloressigsäure. Ich muss gestehen, dass ich ein viel höheres Leitvermögen erwartet hatte, doch gaben verschiedene Proben der Säure dasselbe Resultat, und der regelmässige Gang der Differenzen schliesst die Möglichkeit aus, dass durch die Gegenwart schwächerer Säuren das kleine Leitvermögen veranlasst ist.

Besonders auffallend aber ist, dass die der Glyoxalsäure homologe Brenztraubensäure viel stärker ist, als jene, während sonst ausnahmslos die Propionderivate geringeres Leitvermögen haben, wofür weiter unten neue Beispiele folgen werden. Auf eine Erklärung dieser Anomalie muss ich einstweilen verzichten.

Die Oxalsäure ist mit den vorgenannten Säuren nicht gut zu vergleichen, weil sie zweibasisch ist. Sie ist viel stärker als die beiden; die Zahlen für dieselbe sind in der dritten Spalte mitgeteilt.

Von der Propionsäure existieren zwei isomere Oxyderivate, die ich beide untersucht habe, die Milchsäure und die β-Oxypropionsäure oder Hydracrylsäure.

Milchsäure, $CH_3.CH(OH).CO(OH)$.

2	5·59	128	44·8
4	8·24	256	61·2
8	11·8	512	83·0
16	16·7	1024	110
32	23·3	2048	144
64	32·4		

Milchsäure ist um ein geringes schwächer als Glycolsäure, übertrifft aber die β-Jodpropionsäure.

Die β-Oxypropionsäure habe ich aus β-Jodpropionsäure durch gelindes Erwärmen mit Silberoxyd bis zur Entfernung des Jods, und Ausfällung des gelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Sie erweist sich sehr viel schwächer, als die isomere Milchsäure.

β-Oxypropionsäure, $CH_2 OH.CH_2.COOH$.

4	3·80	128	21·9
8	5·50	256	30·5
16	7·88	512	42·3
32	11·1	1024	57·8
64	15·7	1048	77·8

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich bereits auf die Übereinstimmung hingewiesen, in welcher die Unterschiede zwischen den beiden Oxypropionsäuren mit den gebräuchlichen Annahmen über ihre Konstitution stehen. Das Hydroxyl an dem mit Carboxyl unmittelbar verbundenen Kohlenstoff übt naturgemäss eine stärkere Wirkung, als das „entferntere", und es liegt nahe, dem letzteren, bisher wesentlich bildlich gebrauchten Ausdruck eine reale Bedeutung zuzuschreiben und die geringere Wirkung des Hydroxyls durch eine grössere räumliche Distanz zu erklären.

Im Anschluss an die Oxypropionsäuren soll hier noch die Trichlormilchsäure erwähnt werden.

Trichlormilchsäure, $C\,Cl_3.CH(OH).COOH$.

4	46·7	128	191
8	65·5	256	232
16	89·0	512	270
32	118	1024	300
64	152	2048	322

Auch hier muss als bemerkenswert hervorgehoben werden, dass der Einfluss, welchen die drei substituierenden Chloratome ausüben, viel stärker bei der Essigsäure als bei der Milchsäure ist, denn während die Essigsäure schwächer ist, als die Milchsäure, übertrifft Trichloressigsäure die Trichlormilchsäure bei weitem. Auch hier zeigt sich der Einfluss der direkten und der indirekten Bindung, oder der kleineren und grösseren Entfernung der Chloratome auf das Deutlichste.

Von zweifach hydroxylierten Propionsäuren sind zwei isomere bekannt, die Brenztraubensäure und die Glycerinsäure. Ersterer kommt die Konstitution $CH_3.C(OH)_2.COOH$ oder $CH_3.CO.COOH$ zu, sie ist α-Dioxypropionsäure oder deren Anhydrid, der anderen die Konstitution $CH_2(OH).CH(OH).COOH$, sie ist $\alpha\beta$-Dioxypropionsäure. Die β-Dioxypropionsäure ist nicht bekannt.

Brenztraubensäure, $CH_3.CO.COOH$.

2	27·4	128	153
4	38·5	256	181
8	52·8	512	218
16	70·9	1024	246
32	93·6	2048	266
64	121		

Glycerinsäure, $CH_2\,OH.CH\,OH.COOH$.

2	7·20	8	14·9
4	10·4	16	20·9

32	24·9	512	102
64	40·5	1024	135
128	55·8	2048	174
256	76·0		

Die Glycerinsäure, welche eine recht beständige Verbindung ist, zeigt sehr regelmässige Differenzen. Sie ist sehr viel schwächer als Brenztraubensäure, dagegen stärker als Milchsäure sowohl, wie auch als β-Oxypropionsäure, wie sich erwarten liess.

Ganz ähnliche Beziehungen wie zwischen den beiden Oxypropionsäuren haben sich bei der α- und β-Oxybuttersäure ergeben.

α-Oxybuttersäure, $CH_3.CH_2.CH(OH).COOH$.

2	4·33	128	31·6
4	6·11	256	42·7
8	8·74	512	56·9
16	12·2	1024	74·8
32	16·9	2048	96·3
64	23·1		

Wie zu erwarten, ist die α-Oxybuttersäure erheblich stärker als die Buttersäure, dagegen schwächer als die Milchsäure.

β-Oxybuttersäure, $CH_3.CH(OH).CH_2.COOH$.

4	5·55	128	24·1
8	7·44	256	32·7
16	9·99	512	44·5
32	13·3	1024	60·2
64	17·9	2048	81·2

Infolge der entfernteren Stellung des Hydroxyls ist dessen Einfluss wiederum deutlich vermindert, doch ist der Unterschied nicht so gross, wie bei den entsprechenden Derivaten der Propionsäure.

Isomer mit den vorgenannten Stoffen ist endlich noch die Oxyisobuttersäure, gleichfalls ein α-Derivat.

Oxyisobuttersäure, $(CH^3)^2C(OH)COOH$.

2	5·96	128	40·0
4	8·40	256	54·4
8	11·5	512	73·5
16	15·8	1024	97·7
32	21·5	2048	128
64	29·3		

Vergleicht man diese Zahlen mit denen der Milchsäure, so zeigen sie sich bei geringen Verdünnungen grösser, bei grösseren kleiner; es findet somit hier der seltene Fall statt, dass zwei Kurven sich kreuzen.

Ich halte mich nicht für berechtigt, Schlüsse aus dieser Thatsache zu ziehen, so lange ich sie nicht genauer untersucht habe. Bei der grossen Empfindlichkeit, welche schwache Säuren in Bezug auf ihre Leitfähigkeit gegen Spuren von Verunreinigungen durch stärkere zeigen, und bei der Schwierigkeit, gerade die vorliegenden Säuren sicher im Zustande vollkommener Reinheit zu erlangen, muss die Feststellung feiner Unterschiede einer besonderen Untersuchung vorbehalten werden.

Durch den Eintritt von Alkoholradikalen für den Hydroxylwasserstoff der Oxysäuren entstehen Äthersäuren, von denen ich zwei von der Glycolsäure sich ableitende untersucht habe; sie waren durch Einwirkung von Natriummethylat und -äthylat auf Monochloressigäther gewonnen worden.

Methyloessigsäure, $CH_2 (O\,CH_3).COOH$.

2	8·67	128	65·5
4	12·7	256	88·1
8	18·1	512	117
16	25·3	1024	151
32	35·2	2048	191
64	48·6		

Wie schon früher bemerkt, ist Methoxylessigsäure oder kürzer Methyloessigsäure stärker als die isomere Milchsäure, dazu auch stärker als die Glycolsäure. Man darf vermuten, dass ähnliche Gründe hier wirksam sind, wie bei der Schwächung der Phosphorsäure gegenüber der phosphorigen; in beiden Fällen ist diejenige Säure die schwächere, welche mehr vertretbare Wasserstoffatome enthält. Ein Unterschied liegt darin, dass in einem Falle Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt ist, im anderen durch Methoxyl.

Äthyloessigsäure, $CH_2 (OC_2 H_5).COOH$.

2	6·72	128	56·0
4	10·2	256	76·3
8	14·8	512	103
16	21·1	1024	134
32	29·5	2048	174
64	40·9		

Der Eintritt des Äthyls an der Stelle von Methyl hat die Leitfähigkeit herabgedrückt, doch ist die Säure der Glycolsäure immer noch überlegen.

Endlich sollen hier zwei Säuren erwähnt werden, welche, obwohl zweibasisch, sich den vorbesprochenen Stoffen am bequemsten anschliessen: Diglycolsäure und Thiodiglycolsäure.

Diglycolsäure, $O(CH_2.COOH)_2$.

4	21·2	256	142
8	30·2	512	185
16	42·3	1024	234
32	58·5	2048	289
64	80·2	4096	345
128	103		

Es soll betont werden, dass Diglycolsäure nicht nur dem Molekular- sondern auch dem Äquivalentgewicht nach stärker ist als Glycolsäure, von der sie sich nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet, was sich durch die gemeinsame Wirkung der beiden negativen Gruppen erklärt. Aus den Zahlen sieht man, dass erst bei etwa 256 l das Wasserstoffatom des zweiten Carboxyls merklich mitwirkt; darüber hinaus macht sich die zweibasische Natur der Säure deutlich geltend.

Thiodiglycolsäure, $S(CH_2.COOH)_2$.

8	26·4	256	120
16	36·5	512	157
32	49·8	1024	203
64	67·2	2048	255
128	90·2	4096	313

Gegen meine Erwartung hat sich die Thiodiglycolsäure schwächer erwiesen als die Diglycolsäure, obwohl im Allgemeinen Schwefel negativer ist als Sauerstoff. Da mir zur Zeit kein weiteres Vergleichsmaterial zu Gebote steht, so bin ich nicht in der Lage, diese Anomalie aufzuklären.

10. **Oxalsäure und ihre Homologen.** Die molekularen Leitfähigkeiten der Oxalsäure (1), Malonsäure (2), Bernsteinsäure (3), Korksäure, $C_6H_{12}(COOH)_2$ (4) und Sebacinsäure, $C_8H_{16}(COOH)_2$ (5) sind nachstehend zusammengestellt.

v	1	2	3	4	5	v	1	2	3	4	5
2	120	19·0	3·73	—	—	128	319	125	30·8	21·4	—
4	152	26·9	5·52	—	—	256	339	160	42·6	29·7	—
8	187	37·7	7·93	—	—	512	355	200	58·6	40·8	—
16	224	51·6	11·2	—	—	1024	371	239	80·0	56·5	54·7
32	261	70·4	15·7	—	—	2048	391	275	103	77·2	74·8
64	293	94·6	22·1	—	—	4096	420	302	142	105	101

Die Zahlen sind sehr merkwürdig durch die enormen Unterschiede zwischen den drei ersten Gliedern, welche weit die sonst durch den Unterschied von CH^2 in der Zusammensetzung bedingten Änderungen

(z. B. in der Fettsäurenreihe) übertreffen. Zur Erklärung dieser Erscheinung bieten sich gleichfalls räumliche Vorstellungen dar; da namentlich in konzentrierteren Lösungen die Elektrolyse, und daher auch die allgemeine Reaktionsfähigkeit wesentlich das eine der beiden vertretbaren Wasserstoffatome betrifft, so wirkt das andere Carboxyl als ein „negativer" Substituent die Säure verstärkend. Diese Wirkung ist in der Oxalsäure am grössten, wo beide Carboxyle in direkter Bindung stehen; die Malonsäure ist nicht nur schwächer wegen des schwach basischen Methyles, das sie enthält, sondern namentlich wegen der Trennung der beiden Carboxyle durch dieses. Die durch zwei Kohlenstoffatome bedingte Trennung der Carboxyle in der Bernsteinsäure hat bereits eine solche Schwächung ihres gegenseitigen Einflusses zuwege gebracht, dass die Verbindung nur wenig stärker, als Essigsäure, und schwächer als Ameisensäure ist. Die weitere Trennung in der Kork- und Sebacinsäure hat dann keinen erheblichen Einfluss mehr.

Dabei ist hervorzuheben, dass die molekulare (auf zwei Äquivalente) bezogene Leitfähigkeit der Bernsteinsäure ganz den Verlauf hat, wie einbasische Säuren ihn haben; bis in hohe Verdünnungen sind also die Jonen $C^2H^4\begin{matrix}COO\\COOH\end{matrix}$ und H.

Brenzweinsäure, $C_2H_3(CH_3).(COOH)_2$.

2	6·66	128	42·6
4	9·72	256	55·6
8	13·5	512	73·6
16	18·3	1024	96·5
32	24·4	2048	125
64	32·2	4096	159

Auffälligerweise ist die von der Bernsteinsäure um CH^2 verschiedene Brenzweinsäure etwas stärker, als jene, doch kommen sich beide bei steigender Verdünnung schnell näher. Die normale Brenzweinsäure wird unzweifelhaft schwächer sein, als Bernsteinsäure.

Isomer mit diesen beiden sind die substituierten Malonsäuren, an welchen folgende Messungen gemacht sind:

Methylmalonsäure, $CH(CH_3).(COOH)_2$.

8	28·4	256	131
16	39·8	512	168
32	54·8	1024	209
64	74·2	2048	248
128	95·5	4096	279

Äthylmalonsäure, $CH(C_2H_5).(COOH)_2$.

8	33·8	256	149
16	47·2	512	188
32	64·5	1024	229
64	87·0	2048	266
128	115	4096	293

Dimethylmalonsäure, $C(CH_3)_2.(COOH)_2$.

8	26·5	256	126
16	37·2	512	162
32	51·6	1024	204
64	70·5	2048	244
128	95·1	4096	279

Die substituierten Malonsäuren sind sämtlich schwächer als die Malonsäure selbst. Die der Bernsteinsäure isomere Methylmalonsäure ist erheblich stärker als erstere, wodurch die oben entwickelte Hypothese, dass es wesentlich auf die Entfernung der Carboxyle ankomme, bewahrheitet wird. Dieselbe wird aber von der Äthylmalonsäure merklich übertroffen, und die schwächste von den dreien ist die Dimethylmalonsäure. Das Verständnis dieser Verhältnisse macht Schwierigkeiten. Ich habe mir zwar eine Hypothese dafür gebildet, doch will ich zuerst reichlicheres Material zu ihrer Prüfung sammeln, bevor ich etwas darüber mitteile.

Die zahlreichen Derivate der vorgenannten Säuren habe ich nur unvollständig untersuchen können. Unter ihnen sind in erster Linie Äpfel- und Weinsäure zu nennen.

Äpfelsäure ist durch das Hydroxyl stärker als Bernsteinsäure geworden. Der Gang der Zahlen ist einigermassen auffällig, denn die Differenzen sind zu Anfang ungewöhnlich gross; bei 16 bis 32 l werden sie indessen normal, und erst bei sehr starker Verdünnung, 1024 l und weiter, macht sich die zweibasische Natur der Säure in einem starken Anwachsen der Differenzen geltend.

Äpfelsäure, $C_2H_3(OH).(COOH)_2$.

2	8·45	128	69·8
4	12·6	256	94·7
8	18·3	512	126
16	26·0	1024	164
32	26·6	2048	212
64	50·8	4096	255

Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2.(COOH)_2$.

8	14·7	32	30·3
16	21·5	64	42·3

32	58·1	1024	231
64	79·4	2048	285
128	107	4096	341
256	141	8192	403
512	183		

Die Weinsäure ist durch den Eintritt des zweiten Hydroxyls erheblich stärker geworden; gleichzeitig tritt der Charakter der zweibasischen Säure scharf hervor, indem bei 8192 l das Maximum der einbasischen Säuren überschritten ist.

Isomer mit der Weinsäure ist die Traubensäure. Dieselbe lässt sich durch Zusammenbringen konzentrierter Lösungen von Rechts- und Linksweinsäure erzeugen und durch Krystallisation ihres Natron-Ammoniaksalzes wieder in diese beiden optisch aktiven Bestandteile spalten; infolgedessen wird sie als eine Verbindung von gleichen Molekeln rechter und linker Säure angesehen. Diese Anschauung ist unzweifelhaft richtig, so lange es sich um die krystallisierte Säure handelt, in wässeriger Lösung ist jedoch die Traubensäure nichts als ein Gemenge von gleichen Anteilen rechter und linker Säure. Denn, wenn in der Lösung beide Komponenten verbunden wären, so müsste die Leitfähigkeit auf etwa die Hälfte heruntergehen, da nur die Hälfte leitender Molekeln vorhanden wären. Nun findet sich diese aber vollkommen gleich der der Weinsäure, und zwar durch alle Verdünnungen hindurch.

Traubensäure, $C_2 H_2 (OH)_2 . (COOH)_2$.

4	21·5	256	141
8	30·4	512	183
16	42·2	1024	233
32	58·0	2048	286
64	79·3	4096	343
128	107		

Die Versuchsreihen mit beiden Säuren sind zu Zeiten angestellt worden, die um zwei Monate auseinanderliegen. Trotzdem stimmen beide Reihen bis auf Bruchteile eines Prozents überein. Da sich nun a priori annehmen lässt, dass die Linksweinsäure wie in allen Eigenschaften so auch in der Leitfähigkeit der rechten Säure völlig gleich ist, so lässt sich die Übereinstimmung zwischen Wein- und Traubensäure wohl kaum anders erklären, als durch die oben gemachte Annahme, dass die wässerige Lösung derselben nicht mehr Traubensäure, sondern ein Gemenge beider Weinsäuren enthält.

Aus fast allen Kohlehydraten entstehen bei der Oxydation zwei Säuren $C_4 H_8 O_4 . (COOH)_2$, Zuckersäure und Schleimsäure, welche sich

durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Auch ihre Leitfähigkeit ist verschieden.

Zuckersäure, $C_4 H_8 O_4 (COOH)_2$.

16	37·6	512	165
32	51·5	1024	212
64	70·2	2048	265
128	94·8	4096	320
256	126	8192	372

Für die Zuckersäure nimmt man die Konstitution HO CO.CH (OH).CH (OH).CH (OH).CH (OH).COOH an, welche der der Weinsäure entspricht. Vergleicht man sie mit dieser, so findet man letztere etwas stärker. Die gegenseitige Unterstützung der näheren Carboxyle bei der Weinsäure würde also mehr austragen, als die Vermehrung der Hydroxylgruppen in der Zuckersäure.

Schleimsäure, $C_4 H_8 O_4 .(COOH)_2$.

64	38·3	1024	150
128	52·0	2048	182
256	69·6	4096	213
512	119		

Die Leitfähigkeit der Schleimsäure ist sehr viel kleiner als die der isomeren Zuckersäure. Über ihre Konstitution liegen keine motivierten Annahmen vor, auch wüsste ich nicht anzugeben, worauf die erhebliche Verkleinerung der Affinität der Zuckersäure gegenüber beruhen könnte.

11. **Aromatische Säuren.** Die Säuren der Benzolreihe bieten durch die zahlreichen Isomerieen, welche sich bei ihnen zeigen, ein ganz besonderes Interesse. Da sie fast alle in Wasser schwer löslich sind, so hat man nach den bisher geübten Methoden sie nicht bearbeiten können; erst die Messung der Leitfähigkeit gewährt die Möglichkeit, ihre Affinitätsverhältnisse klarzustellen. Ich habe, um die Untersuchung über ein möglichst grosses Intervall zu führen, häufig mit übersättigten Lösungen arbeiten müssen, indem ich annähernd gewogene Mengen der Säuren in einem Teile des zu ihrer Lösung bestimmten Wassers durch Erwärmen auflöste, die Lösung in das übrige Wasser goss und schnell filtrierte. Durch Titrieren wurde dann der Gehalt ermittelt, und nachdem die Verdünnung durch entsprechenden Wasserzusatz auf die nächste Potenz von zwei gebracht war, wurden alsbald die Widerstandsbestimmungen ausgeführt. Am anderen Tage war aus solchen Lösungen meist ein Anteil der Säure auskrystallisiert.

Benzoësäure, $C_6H_5.COOH$.

64	22·1	1024	78·3
128	30·6	2048	104
256	42·3	4096	135
512	57·9	8192	168

Die Benzoësäure steht zwischen Ameisensäure und Essigsäure; das Phenyl C_6H_5 hat also weniger basische, oder stärker saure Eigenschaften, als Methyl. Das stimmt mit dem später ausführlich zu belegenden Satze, dass durch den Austritt von Wasserstoff aus den Kohlenwasserstoffradikalen die sauren Eigenschaften gesteigert werden.

Von der Benzoësäure leiten sich durch einfache Substitution eines Wasserstoffatoms je drei isomere Verbindungen ab, deren Verschiedenheit man durch die Annahme einer verschiedenen Stellung zwischen dem Substituenten und dem Carboxyl erklärt. Wenn man sich erinnert, dass bei den isomeren substituierten Propion- und Buttersäuren ein sehr ausgesprochener Einfluss der Stellung in dem von der Theorie bestimmten Sinne sich ergeben hatte, so liegt die Anwendung dieser Erfahrung auf die Derivate der Benzoësäure nahe. Ich gebe zunächst die Messungen an den drei Oxybenzoësäuren.

Salicylsäure, $C_6H_4OH.COOH$.

64	81·2	512	177
128	107	1024	218
256	137	2048	255

Der Einfluss des Hydroxyls in der Orthostellung auf die molekulare Leitfähigkeit ist ein sehr grosser; er ist verhältnismässig stärker als der, den das Hydroxyl bei der Umwandlung von Essigsäure in Glycolsäure ausübt. Nach der gebräuchlichen Theorie der Benzolverbindungen ist diese starke Wirkung nicht ohne weiteres verständlich, denn wie die Formel zeigt, steht der Ortho-Kohlenstoff zu dem des Carboxyls in mittelbarer Bindung, wie der β-Kohlenstoff der Propionsäure,

$$\begin{array}{l} \;\;CH\;\;\;CH \\ CH\langle\quad\rangle C.COOH \\ \;\;CH\;\;\;C(OH) \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \;\;\;\;(OH)\;H_2 \\ H_2C - C - COOH, \end{array}$$

und übt trotzdem eine stärkere Wirkung aus, als selbst ein Eintritt von Hydroxyl an das unmittelbar gebundene Kohlenstoffatom der „geraden“ Kette. Es bieten sich zur Erklärung mancherlei Hypothesen dar, doch wird erst auf breiterer Grundlage eine solche Aussicht auf Erfolg haben können.

Meta-Oxybenzoësäure, $C_6H_4OH.COOH$.

16	13·0	64	25·5
32	18·3	128	35·0

256	47·7	1024	86·4
512	64·5	2048	114

Beim Vergleich mit der Benzoësäure sieht man, dass die Metastellung des Hydroxyls demselben nur einen sehr geringen Einfluss auf die Eigenschaften des Carboxyls gestattet, es hat allerdings eine Stärkung stattgefunden, aber nur in sehr kleinem Masse. Dabei verhält sich dies Hydroxyl auch anders als das der Salicylsäure; letztere kann man mit Phenolptaleïn ohne Schwierigkeit titrieren, während, wie schon Menschutkin fand, Meta- und ebenso Para-Oxybenzoësäure keinen scharfen Übergang zeigt, sondern bis zur beginnenden Rötung mehr Barytwasser erfordert, als dem Äquivalent entspricht. Benutzt man indessen Orthonitrophenol als Indicator, so kann man beide Säuren ganz scharf titrieren, weil das Hydroxyl des letzteren durch die nahe Nitrogruppe stärker saure Eigenschaften erlangt hat, als das Hydroxyl der Oxysäure besitzt.

Para-Oxybenzoësäure, $C_6 H_4 OH.COOH$.

32	10·1	512	39·1
64	14·3	1024	53·9
158	20·3	2048	73·0
256	28·3	4096	96·8

Die Paraoxybenzoësäure zeigt sich nicht nur schwächer als ihre Isomeren, sondern sogar schwächer als die Benzoësäure selbst. Hier nehmen also die sauren Eigenschaften durch den Eintritt des sonst acidifizierend wirkenden Hydroxyls ab. Dies Verhalten, so sehr es im ersten Augenblicke überrascht, steht doch nicht ohne Analogie da. Ich habe bei Gelegenheit der Säuren des Phosphors bereits darauf hingewiesen, dass dieselben mit zunehmendem Sauerstoffgehalt schwächer werden. Auch zeigt sich die Ähnlichkeit der Beziehungen zwischen unterphosphoriger und phosphoriger Säure einerseits, und zwischen Benzoësäure und Paraoxybenzoësäure andererseits in ihrem Verhalten beim Titrieren mit Phenolphtaleïn, mit welchem die beiden Oxysäuren keine scharfe Endreaktion geben.

Die Thatsache, dass Paraoxybenzoësäure schwächer ist als Benzoësäure, scheint mir von grosser theoretischer Bedeutung zu sein. Sie beweist, dass die Affinität einer Säure, die man ja von jeher als „Resultierende“ der Wirkungen sämtlicher Atome in dem Punkte des gegen Metalle austauschbaren Wasserstoffatoms aufgefasst hat, eine Resultierende in einem engeren Sinne ist, als man bisher annehmen durfte. Denn wenn durch Zusammenwirkung zweier Komponenten, welche beide für sich acidifizierend wirken, eine Schwächung der Säure bewirkt

wird, so ist das nicht anders denkbar, als wenn diese Komponenten nicht bloss summatorischen oder „skalaren“ Charakter haben, sondern in ihrer Wirksamkeit noch von einem anderen Umstande ausser von ihrer absoluten Grösse abhängen. Die Komponenten der chemischen Wirkung müssen den Charakter von gerichteten Grössen oder „Vektoren“ haben, damit die Summe oder Resultierende zweier derselben kleiner sein kann, als eine von ihnen. Dass aber eine derartige Erkenntnis von massgebender Bedeutung für eine künftige Theorie der Affinität von Verbindungen als Funktion ihrer Elemente sein wird, braucht nicht auseinandergesetzt zu werden.

Von weiteren Monosubstitutionsprodukten der Benzoësäure habe ich die drei Nitro- und Chlorbenzoësäuren, sowie zwei Brombenzoësäuren untersucht.

Orthonitrobenzoësäure, $C_6H_4NO_2.COOH$.

32	124	512	263
64	159	1024	286
128	191	2048	301
256	231		

Orthonitrobenzoësäure erweist sich als sehr stark, sie übertrifft bei weitem die Salicylsäure, und ebenso, wie ich gleich vorausnehmen will, die Orthochlor- und Orthobrombenzoësäure, so dass von allen Substituenten Nitryl den grössten Einfluss ausübt.

Metanitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2).COOH$.

64	47·5	1024	152
128	64·8	2048	190
256	88·5	4096	226
512	117		

Wie bei den hydroxylierten Benzoësäuren erweist sich der Einfluss des Nitryls von der Metastellung aus als viel kleiner als von der Orthostellung aus; dabei ist die m-Nitrobenzoësäure stärker als die m-Oxybenzoësäure, wie die o-Nitrobenzoësäure die Salicylsäure übertrifft. Dagegen zeigt sich an der p-Nitrobenzoësäure diese Analogie nicht mehr.

Paranitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2).COOH$.

512	123	2048	195
1024	158	4096	232

Die Säure war aus p-Nitrotoluol durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewonnen worden. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit konnte ich erst Lösungen von 5121 ab beobachten, deren Gehalt nicht ganz 0.03 % betrug. Unter solchen Umständen wird auch die Gehaltsbestimmung durch Titrieren etwas unsicherer.

Aus den erhaltenen Zahlen ersieht man, dass die p-Nitrobenzoësäure um ein Geringes stärker ist als die Metasäure. Da mir dies Ergebnis befremdlich erschien, so habe ich wiederholt Präparate von verschiedener Darstellung und nach mehrfachen Krystallisationen untersucht, ohne indessen wesentlich andere Werte zu finden.

Orthochlorbenzoësäure wurde teils aus Salicylsäure mit Phosphorpentachlorid, teils durch Oxydation von Chlortoluol mit Kaliumpermanganat dargestellt; beide Präparate gaben so nahestehende Zahlen, dass ich, um Raum zu sparen, nur die Messungen an ersterem mitteile.

Orthochlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.COOH$.

128	117	1024	228
256	151	2048	263
512	190	4096	287

Metachlorbenzoësäure habe ich durch Einwirkung von chlorsaurem Kali auf eine heisse Lösung von Benzoësäure in Salzsäure und vielfaches Umkrystallisieren, bis der Schmelzpunkt vollkommen konstant war, gewonnen. Parachlorbenzoësäure entstand in reichlichen Mengen neben der Orthoverbindung bei der Oxydation von gewöhnlichem Chlortoluol mit Kaliumpermanganat.

Metachlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.COOH$.

256	64·3	2048	148
512	86·6	4096	185
1024	114		

Von der Parachlorbenzoësäure konnten ihrer Schwerlöslichkeit wegen nur Lösungen von 2048 und 4096 untersucht werden, einem Gehalt von weniger als $^1/_{100}$ Prozent entsprechend. Da die Titration so verdünnter Lösungen nicht sehr genau ausfallen kann, habe ich die Messung wiederholt an neu dargestellten Lösungen ausgeführt; die Resultate stimmten über Erwarten.

Parachlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.COOH$.

2048	125
4096	158

Während die Paranitrobenzoësäure um ein Geringes stärker ist als die Metaverbindung, erweist sich das Verhältnis bei den entsprechenden Chlorverbindungen umgekehrt: die Parasäure ist die schwächste, wie bei den Oxyverbindungen.

Von den Monobrombenzoësäuren habe ich nur die Ortho- und die Metaverbindung untersuchen können, da die Parasäure in Wasser fast völlig unlöslich ist.

Orthobrombenzoësäure, $C_6H_4Br.COOH$.

128	130	1024	241
256	165	2048	272
512	204	4096	294

Es war mir auffällig, dass die Bromverbindung sich nicht unbedeutend stärker zeigte, als die korrespondierende Chlorverbindung, doch gaben andere Präparate gleiche Zahlen.

Metabrombenzoësäure, $C_6H_4Br.COOH$.

512	85·4	2048	146
1024	112	4096	182

Die Werte stehen denen der Metachlorbenzoësäure etwas nach, doch so wenig, dass man den Unterschied nicht mit Sicherheit als wesentlich ansprechen kann.

Ich hatte gehofft, durch die Bestimmung der Affinitätsgrössen der substituierten Benzoësäuren Anhaltspunkte für die Konstitution der Benzolverbindungen zu erlangen, indem ich unter Benutzung der an den isomeren Oxypropion- und Oxybuttersäuren gemachten Erfahrungen aus der Grösse des vom Substituenten ausgeübten Einflusses einen Schluss auf die engere oder weitere Beziehung zwischen diesem und dem Carboxyl zu ziehen gedachte. Ein ganz unzweideutiges Ergebnis haben die Orthoverbindungen geliefert: bei ihnen ist der Einfluss des substituierten Atoms stets am schärfsten ausgeprägt, die Orthostellung stellt also im Einklange mit den herrschenden Theorien die nächste und unmittelbarste Beziehung am Benzolkern dar.

Unklarer sind die Ergebnisse in Bezug auf die Meta- und Parastellung. Die merkwürdige Thatsache, dass der Eintritt von Hydroxyd in die letztere die sauren Eigenschaften der Benzoësäure verringert, ist bereits oben besprochen worden. Chlor wirkt von derselben Stelle aus sehr wenig verstärkend, in der Metastellung ist der Einfluss deutlich gesteigert. Nitryl endlich giebt von beiden Stellen aus fast denselben Einfluss, doch erweist sich die Paraverbindung als etwas stärker.

Bei dieser Lage der Sache ist die Beschaffung weiteren Untersuchungsmaterials in hohem Masse wünschenswert. Ich habe von hierhergehörigen Substanzen noch folgende untersucht:

Metaamidosulfobenzoësäure, $C_6H_4NH_2.SO_2OH$.

16	19·3	128	50·2
32	26·6	256	68·4
64	36·6	512	92·0

1024	121·5	4096	192
2048	156		

Die Benzolsulfonsäure, welche zu den sehr starken gehört, hat durch den Eintritt des Amids eine sehr erhebliche Schwächung erfahren. Tritt das Amid in die Parastellung zum Schwefelsäurerest, so findet gleichfalls eine Schwächung, aber in viel geringerem Grade, statt.

Paraamidobenzolsulfonsäure, $C_6\,H_4\,NH_2.SO_2\,OH$.

32	45·8	512	145
64	62·0	1024	182
128	84·1	2048	220
256	112	4096	254

Während eine Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl, Chlor, Brom und Nitryl die sauren Eigenschaften im Allgemeinen steigert, wirkt Amid im entgegengesetzten Sinne. Es ist also zu erwarten, dass o-Amidobenzolsulfonsäure die schwächste der drei Isomeren ist. Ich habe dieselbe leider bisher nicht untersuchen können, da sie ziemlich schwierig zu beschaffen ist. Was die beiden anderen betrifft, so erweist sich auch hier die Parastellung als der Punkt des geringsten Einflusses.

Ferner habe ich die drei isomeren Nitrophenole der Untersuchung unterzogen. Sie erwiesen sich alle als sehr schwache Säuren, so dass sie die Leitfähigkeit des Wassers nur wenig erhöhten. Die Zahlen sind deshalb nicht als absolute Werte zu benutzen, wohl aber geben sie die Unterschiede der molekularen Leitfähigkeit richtig wieder.

Orthonitrophenol, $C_6\,H_4\,(NO_2).OH$.

128	3·73
256	4·37
512	5·26

Metanitrophenol, $C_6\,H_4\,(NO_2).OH$.

32	0·60
64	0·71
128	0·91

Paranitrophenol, $C_6\,H_4\,(NO_2).OH$.

16	0·59	64	0·99
32	0·75	128	1·34

Die drei Isomeren zeigen sich ziemlich verschieden; die Orthoverbindung ist wie immer die stärkste, alsdann folgt Para- und schliesslich Metanitrophenol. Die Reihenfolge ist dieselbe, wie bei den Nitrobenzoësäuren. Wir finden wiederum, dass Nitryl stärker von

der Para- als von der Metastelle aus wirkt, während es bei den anderen Substituenten umgekehrt ist.

Auch auf andere Weise zeigt sich m-Nitrophenol als die schwächste Säure unter den Isomeren. Wenn man Lösungen derselben mit Phenolphtaleïn und Barytwasser versetzt, so färben sie sich dunkelgelb, doch kann man bei der Ortho- und Paraverbindung das erste Auftreten der roten Färbung ganz gut erkennen. Metanitrophenol lässt sich dagegen auf diese Weise nicht titrieren, denn die Rotfärbung tritt allmählich ohne scharfen Übergang ein.

Durch den Eintritt eines zweiten Nitryls werden die sauren Eigenschaften sehr erheblich gestärkt. Ich habe von den zahlreichen isomeren Dinitrophenolen nur das „gewöhnliche“, beim direkten Nitrieren entstehende o-p-Dinitrophenol untersucht.

o-p-Dinitrophenol, $C_6 G_3 (NO_2)_2 . OH$.

256	46·5	2048	107
512	61·7	4096	134
1024	82·4		

Das Endprodukt der direkten Nitrierung des Phenols ist das o-p-o-Trinitrophenol, die Pikrinsäure. Dieselbe erweist sich als kräftige Säure, welche den starken Mineralsäuren wenig nachsteht.

Pikrinsäure, $C_6 H_2 (NO_2)_3 . OH$.

64	327	1024	342
128	332	2048	341
256	338	4096	336
512	341		

Die Zahlen erreichen ein Maximum 342, welches um etwa 10 % unter dem gewöhnlichen Maximum der starken Säuren bleibt.

Bei Gelegenheit der Methyloessigsäure habe ich die unerwartete Thatsache hervorgehoben, dass der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs der Oxyessigsäure durch Methyl eine weitere Steigerung der sauren Eigenschaften mit sich bringt, nachdem eine solche durch den Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl in der Essigsäure stattgefunden hat. Ferner ist oben dargelegt worden, dass die Paraoxybenzoësäure schwächer ist als die Benzoësäure. Ersetzt man den Hydroxylwasserstoff der Paraoxybenzoësäure durch Methyl, so resultiert die Anissäure.

Anissäure, $C_6 H_4 (OCH_3) . COOH$.

256	21·2	2048	52·4
512	29·2	4096	66·9
1024	39·5		

Die Para-Methylobenzoësäure erweist sich nicht nur schwächer als Benzoësäure, sondern auch schwächer als p-Oxybenzoësäure. Zum Verständnis dieses Ergebnisses ist erforderlich, die Verhältnisse der isomeren Ortho- und Metaverbindung zu kennen; ich habe bisher nicht Zeit gefunden, die Präparate herzustellen.

Abgesehen von diesen Isomeren haben noch zwei andere Säuren die Zusammensetzung der Anissäure, aber eine ganz andere Konstitution: die Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).COOH$ und die Phenyloessigsäure $C_6H_5.O.CH_2.COOH$. Ich habe beide untersucht; zum Vergleich teile ich dazu die Zahlen für die Stammsubstanz der Mandelsäure, die α-Toluylsäure oder Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.COOH$, mit.

α-Toluylsäure, $C_6H_5.CH_2.COOH$.

32	14·9	512	52·7
64	20·5	1024	71·2
128	28·1	2048	94·8
256	38·7	4096	123

Die Phenylessigsäure ist stärker als Essigsäure infolge des negativen Radikals Phenyl, und auch stärker, als die nächst homologe Verbindung, die Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure, für welche ich weiter unten das Zahlenmaterial mitteilen werde. Dagegen ist sie schwächer als Benzoësäure, weil das negative Phenyl vom Carboxyl durch CH_2 getrennt ist, während beide in der Benzoësäure unmittelbar verbunden sind. Sie wird vermutlich auch schwächer als die isomeren Toluylsäuren sein; Messungen kann ich über diese noch nicht beibringen.

In derselben Beziehung, wie Glycolsäure und Essigsäure steht zur α-Toluylsäure die Mandelsäure.

Mandelsäure, $C_6H_5.CH(OH).COOH$.

4	13·2	256	96·6
8	19·5	512	127
16	27·6	1024	163
32	38·3	2048	203
64	53·0	4096	139
128	72·1		

Die vorauszusehenden Beziehungen bewähren sich hier gleichfalls; die Mandelsäure ist durch ihr Phenyl stärker als Glycolsäure, durch ihr Hydroxyl stärker als Phenylessigsäure.

Phenyloessigsäure, $C_6H_5.O.CH_2.COOH$.

16	38·9	128	96·6
32	53·5	256	127
64	72·1	512	162

1024	202	4096	274
2048	240		

Die Phenyloessigsäure (oder Phenoxylessigsäure) stellt sich den oben besprochenen Derivaten der Glycolsäure, der Methylo- und Äthyloessigsäure zur Seite, ist aber infolge des negativen Phenyls weit stärker als diese. Auch ist sie stärker als die isomere Mandelsäure.

Für die Stellungsfrage der Benzolderivate wäre es vom grössten Interesse, die drei isomeren Dicarbonsäuren des Benzols untersuchen zu können. Die Phtalsäure ist leicht zugänglich, auch die Iso- oder Metaphtalsäure ist noch genügend löslich, um einige Messungen zu gestatten, die interessanteste aber, die Para- oder Terephtalsäure ist dermassen schwer löslich, dass ich auf die Untersuchung verzichten musste.

Phtalsäure, $C_6 H_4 (COOH)_2$.

32	64·4	1024	231
64	86·8	2048	269
128	115	4096	304
256	150	8192	323
512	189		

Die zweibasische Säure charakterisiert sich wiederum durch das starke Ansteigen der Differenzen. Der Benzoësäure ist die Phtalsäure stark überlegen, auch wenn man sie Äquivalent für Äquivalent vergleicht.

Isophtalsäure, $C_6 H_4 (COOH)_2$.

512	112	4096	242
1024	147	8192	312
2048	190		

Wie zu erwarten war, steht die Isophtalsäure infolge der entfernteren Stellung beider Carboxyle der Orthophtalsäure stark nach. In den schnell zunehmenden Differenzen zeigt sich der Charakter der zweibasischen Säure.

Beim Nitrieren der Phtalsäure entstehen zwei isomere Nitrophtalsäuren, deren Darstellung und Eigenschaften v. Miller beschrieben hat. Sie ergaben folgende Messungsresultate.

α-Nitrophtalsäure, $C_6 H_3 (NO_2).(COOH)_2$.

16	125	512	314
32	164	1024	342
64	203	2048	367
128	244	4096	394
256	283	8192	430

β-Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2).(COOH)_2$.

16	90·7	512	282
32	124	1024	315
64	162	2048	347
128	203	4096	380
256	244	8192	418

In der α-Nitrophtalsäure schreibt man, entsprechend ihrer Entstehung aus dem α-Nitronaphtalin, dem Nitryl die Orthostellung zu einem Carboxyl zu; für die β-Säure bleibt alsdann nur die Metastellung übrig. Mit den vorstehenden Messungen stehen diese Annahmen in vollkommenem Einklange, indem wie immer die Orthosäure viel stärker ist als ihre Isomere, und derselbe Schluss auf die Konstitution der beiden Säuren hätte auf Grundlage der Messungen gezogen werden müssen, auch wenn keine anderweitigen Anhaltspunkte dafür vorhanden gewesen wären.

Im Anschluss an die hier besprochenen zweibasischen Säuren will ich noch meine Messungen an der O-Diphenyldicarbonsäure oder Diphensäure mitteilen.

Diphensäure, $(C_6H_4.COOH)_2$.

128	79·1	2048	218
256	106	4096	256
512	139	8192	288
1024	178		

O-Diphenyldicarbonsäure ist schwächer als Phtalsäure, aber stärker als m-Phtalsäure. Man könnte auf diese Thatsache mancherlei Spekulation begründen, doch sehe ich hier von deren Mitteilung ab.

12. **Ungesättigte Säuren.** Die Affinitätsgrössen der ungesättigten Säuren zeigen eine grosse Mannigfaltigkeit, aus der sich indessen das allgemeine Gesetz ersehen lässt, dass mit dem Austritt des Wasserstoffs die Affinität progressiv zunimmt. Dem Wasserstoff gebührt also keineswegs, wie Berzelius annahm, die Stelle eines Übergangselementes zwischen den elektropositiven oder basenbildenden und den elektronegativen, säurebildenden Elementen, sondern es müssen ihm stark basische Eigenschaften zugeschrieben werden.

Acrylsäure, $C_2H_3.COOH$.

2	3·67	128	28·3
4	5·32	256	39·1
8	7·53	512	53·6
16	10·6	1024	73·0
32	14·7	2048	98·0
64	20·3		

Acrylsäure ist stärker als die um zwei Atome Wasserstoff reichere Propionsäure, dem soeben angegebenen allgemeinen Gesetz entsprechend. Auch zeigt sie sich stärker als die β-Oxypropionsäure, aus welcher sie durch Abspaltung von Wasser entsteht; der Austritt des „indifferenten“ Wassers bringt somit hier eine Steigerung der sauren Eigenschaften zuwege. Dagegen ist sie schwächer als Milchsäure, welche gleichfalls nur die Elemente des Wassers mehr besitzt als die Acrylsäure.

Crotonsäure, $C_3H_5.COOH$.

2	2·04	128	17·9
4	3·09	256	25·0
8	4·52	512	34·4
16	6·45	1024	47·9
32	9·12	2048	65·4
64	12·8		

Zu den Bestimmungen diente eine schön krystallisierte feste Crotonsäure.

Man schreibt derselben die Konstitution $CH_3-CH=CH.COOH$ zu. Um den Einfluss der Stellung der „Doppelbindung“ auf die Affinitätsgrösse zu ermitteln, wäre es von Interesse, die isomeren Säuren gleichfalls zu untersuchen. Die Leitfähigkeit der festen Crotonsäure entspricht den Analogieen; sie ist geringer als die der um CH_2 ärmeren Acrylsäure, dagegen grösser als die der um H_2 reicheren Buttersäure.

Ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei den ungesättigten zweibasischen Säuren. Von der Bernsteinsäure leiten sich zwei isomere Verbindungen ab, die H_2 weniger enthalten, und deren Eigenschaften auffallende Verschiedenheiten aufweisen. Auch in Bezug auf ihre Leitfähigkeit sind Fumar- und Maleïnsäure ausserordentlich verschieden.

Fumarsäure, $C_2H_2(COOH)_2$.

32	58·8	1024	226
64	79·3	2048	275
128	104	4096	326
256	138	8192	377
512	179	16384	424

Maleïnsäure, $C_2H_2(COOH)_2$.

2	55·0	256	278
4	75·9	512	305
8	100	1024	326
16	130	2048	338
32	166	4096	343
64	205	8192	339
128	243		

Bei grösserer Konzentration ist die Maleïnsäure der Fumarsäure sehr überlegen (dreimal stärker bei 321), bei 1024l sind sie sich gleich und darüber hinaus wird die Fumarsäure stärker. Auch überschreitet die letztere das Maximum der einbasischen Säuren in deutlichster Weise, während die Maleïnsäure bei 8192l bereits umkehrt. Endlich zeigen die Differenzen bei der Maleïnsäure den regelmässigen Gang der einbasischen Säuren, während sie bei Fumarsäure schnell zunehmen.

Hieraus ist zu schliessen, dass bei der Maleïnsäure der Wasserstoff des zweiten Carboxyls ungefähr dieselbe Beziehung zu dem des ersten hat, wie die beiden Wasserstoffatome in der phosphorigen und selenigen Säure: das erste Carboxyl ist das einer starken, das zweite das einer schwachen Säure. Fumarsäure dagegen verhält sich mehr der Oxalsäure ähnlich; das zweite Wasserstoffatom beteiligt sich schon stark an der Wirkung, lange bevor das erste das Maximum derselben erreicht hat. Diese Schlüsse stehen in Übereinstimmung mit den von Fittig vorgeschlagenen Formeln der beiden Säuren: Maleïnsäure $\begin{matrix} =C.COOH \\ CH_2.COOH \end{matrix}$ und Fumarsäure $\begin{matrix} HC.COOH \\ HC.COOH \end{matrix}$. Auffällig ist dabei die sehr erhebliche Steigerung der sauren Eigenschaften bei der Maleïnsäure, die man nach der Formel der Gegenwart des „ungesättigten“ oder zweiwertigen Kohlenstoffs, oder wohl auch der Abwesenheit basisch wirkender Wasserstoffatome an dem mit dem einem Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatome zuschreiben könnte.

Es muss hervorgehoben werden, dass die Schlussfolgerung zu Gunsten der Formel von Fittig keine bindende ist; denn aus den Messungen ist eben nur die unsymmetrische Konstitution der Maleïnsäure zu entnehmen; ein Widerspruch gegen die Formeln scheint indessen nirgends vorhanden zu sein.

Mit den eben genannten Säuren homolog sind die drei Brenzcitronensäuren. Von denselben ist die Citraconsäure unzweifelhaft analog der Maleïnsäure; von den beiden anderen scheint die Mesaconsäure mehr Ansprüche darauf zu haben, als Analogon der Fumarsäure aufgefasst zu werden, als die Itaconsäure.

Citraconsäure, $C_3H_4.(COOH)_2$.

2	28·0	64	134
4	40·6	128	170
8	56·4	256	211
16	76·0	512	250
32	102	1024	282

2048	309	8192	323
4096	322		

Der Gang der Differenzen weist auf ein Verhalten hin, welches dem der einbasischen Säuren sehr nahe steht; Citraconsäure besitzt daher eine unsymmetrische Konstitution.

Itaconsäure, $C_3 H_4 . (COOH)_2$.

4	8·15	256	62·3
8	11·7	512	84·7
16	16·7	1024	113
32	23·5	2048	147
64	32·9	4096	186
128	45·4	8192	226

Mesaconsäure, $C_3 H_4 (COOH)_2$.

8	25·5	512	162
16	36·3	1024	207
32	50·6	2048	249
64	69·6	4096	291
128	94·2	8192	331
256	125		

Von den beiden letzten Isomeren zeigt die Mesaconsäure das Verhalten der zweibasischen Säuren mit zwei gleichwertigen oder nahezu gleichwertigen Wasserstoffatomen und schliesst sich daher ganz der Fumarsäure an, wie aus dem übereinstimmenden Gang der Differenzen sehr deutlich erhellt. Der Itaconsäure dagegen muss eine unsymmetrische Struktur zugeschrieben werden, da ihre Differenzen kaum Neigung zum Wachsen zeigen, also eines ihrer Carboxyle erheblich schwächer ist als das andere.

Auch dieser Befund entspricht gut den Schlussfolgerungen, welche Fittig[1]) aus dem chemischen Verhalten der drei Säuren gezogen hat.

Treten weitere zwei Wasserstoffatome aus dem Komplex der gesättigten Säuren aus, so findet wiederum eine sehr erhebliche Steigerung der sauren Eigenschaften statt. Sehr gut lassen sich diese Verhältnisse an der Hydrozimmtsäure, der Zimmtsäure und der Phenylpropiolsäure übersehen.

Hydrozimmtsäure, $C_6 H_5 . CH_2 . CH_2 . COOH$.

32	9·58	512	35·8
64	13·4	1024	49·0
128	18·7	2048	66·7
256	25·8	4096	88·4

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 100. 1877.

Zimmtsäure, $C_6H_5.CH=CH.COOH$.

256	32·1	1024	60·2
512	48·8	2048	81·4

Phenylpropiolsäure, $C_6H_5.C_2.COOH$.

32	117	512	251
64	150	1024	274
128	185	2048	289
256	221		

Die Beseitigung der letzten beiden Wasserstoffatome, welche sich in der Nähe des Carboxyls befinden, bringt eine viel stärkere Wirkung hervor, als der Austritt der beiden ersten.

Eine ähnliche Reihe bilden Capronsäure, Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure. Die Zahlen für Capronsäure sind bereits oben mitgeteilt, die für die beiden wasserstoffärmeren Verbindungen lasse ich folgen.

Hydrosorbinsäure, $C_5H_9.COOH$.

16	6·81	256	26·7
32	9·72	512	36·9
64	13·6	1024	50·2
128	19·2	2048	67·8

Sorbinsäure, $C_5H_7.COOH$.

64	16·7	512	37·7
128	21·7	1024	50·5
256	28·5	2048	67·5

Dieselbe Stufenfolge, wie bei den Derivaten der Zimmtsäure, zeigt sich auch hier, nur ist der Sprung zwischen Hydrosorbin- und Sorbinsäure sehr viel kleiner. Ich schliesse daraus, dass der Wasserstoffverlust vermutlich nicht in der Nähe des Carboxyls vor sich geht, so dass der Einfluss abgeschwächt erscheint. Nun findet sich allerdings (Lehrbuch der Chemie von Roscoe und Schorlemmer, III, 997) die Formel $CH_3.CH_2.CH_2.CH=CH.COOH$ für Hydrosorbinsäure, welche dadurch begründet wird, dass beim Schmelzen mit Ätzkali Essigsäure und Buttersäure entsteht. Doch würde auch die Formel $CH_3.CH=CH.CH_2.CH_2.COOH$ dieser Reaktion Rechnung tragen. Damit würde im Einklange stehen dass Hydrosorbinsäure ebensowenig durch nascierenden Wasserstoff verändert wird, wie Isocrotonsäure, $CH_2=CH.CH_2.COOH$.

Indessen wäre es auch denkbar, dass Sorbinsäure gar nicht der Phenylpropiolsäure analog ist, sondern zwei „Doppelbindungen“ statt einer „dreifachen“ enthält. Die Frage würde durch Affinitätsbestimmungen an den Additionsprodukten mit Brom und Bromwasserstoff wohl zu entscheiden sein. Hydrosorbinsäure könnte dann allerdings die Kon-

stitution $C_3 H_7 . CH = CH . COOH$ haben, Sorbinsäure aber ist bestimmt nicht $C_3 H_7 . C \equiv C . COOH$.

Bei mässiger Einwirkung von Kali auf Zimmtsäuredibromid entstehen, wie Glaser fand, zwei isomere Monobromzimmtsäuren, von denen Glaser die schwer lösliche mit α, die leichter lösliche mit β bezeichnete. Von Barisch ist später gezeigt worden, dass die Bezeichnungen umzukehren sind; der leicht löslichen Säure kommt die Konstitution $C_6 H_5 . CH = CBr . COOH$ zu, der schwer löslichen $C_6 H_5 . CBr = CH . COOH$. Die Leitfähigkeit der beiden Isomeren stimmt mit der letzteren Annahme, denn die leichter lösliche Säure ist bei weitem die stärkere, was durch die grössere Nähe des Bromatoms bedingt ist.

α-Bromzimmtsäure, $C_6 H_5 . CH = CBr . COOH$.

64	201	1024	311
128	235	2048	323
256	266	4096	329
512	292		

β-Bromzimmtsäure, $C_6 H_5 . CBr = CH . COOH$.

212	179	2048	252
1024	217	4096	280

Eine ganz isolierte Stellung unter den organischen Verbindungen nimmt die Mekonsäure, $C_7 H_4 O_7$, vermöge ihres geringen Wasserstoff- und grossen Sauerstoffgehaltes ein. Dem entsprechend erweist sie sich auch als ganz ungewöhnlich stark; sie ist nur um ein Geringes schwächer als Schwefelsäure.

Die Gehaltsbestimmung liess sich durch Titrieren mit Baryt bei Gegenwart von Orthonitrophenol scharf bewerkstelligen: Mekonsäure verhält sich dabei wie eine zweibasische Säure.

Mekonsäure, $C_2 HO_1 (OH) (COOH)_2$.

32	434	1024	694
64	485	2048	722
128	543	4096	738
256	602	8192	736
512	650		

Die Zahlen schliessen sich denen einer zweifach konzentrierteren Schwefelsäure an.

Endlich mögen auch hier die Messungen an zwei Säuren von gleichfalls nicht aufgeklärter Konstitution Platz finden.

Chinasäure, $C_6 H_7 (OH)_4 . COOH$.

8	17·0	32	33.2
16	23·8	64	45·8

128	62·5	1024	146
256	84·6	2048	184
512	113	4096	222

Camphersäure, $C_6\,H_9\,(C_2\,H_5).COOH)_2$.

64	13·2	1024	49·4
128	18·5	2048	67·2
256	25·8	4096	90·3
512	35·8		

Beide Säuren sind wahrscheinlich Wasserstoffadditionsderivate aromatischer Säuren. Bei der Chinasäure steht der Einfluss der vier Hydroxyle mit dem des addierten Wasserstoffs in Konflikt, so dass dieselbe zwar stärker ist als Benzoësäure und ihre p- und m-Oxyderivate, dagegen schwächer als o-Oxybenzoësäure, obwohl wenigstens ein Hydroxyl die Ortho-Stellung innehaben muss.

Die Camphersäure erweist sich ganz auffällig schwach; ihre beiden Carboxyle stehen daher sicher nicht in der Ortho-, vermutlich in der Para-Stellung.

13. **Amidoverbindungen.** Schon an einer früheren Stelle wurde gezeigt, dass der Eintritt von Amid in die Molekel der Säuren eine erhebliche Abschwächung ihrer sauren Eigenschaften bewirkt. Hier sollen noch einige andere Repräsentanten derselben Gruppe betrachtet werden.

Amidoessigsäure, $CH_2\,(NH_2).COOH$.

4	0·96	32	1·09
8	1·00	64	1·17
16	1·04	128	1·30

Glycocoll erweist sich, wie aus seinem chemischen Verhalten schon bekannt war, als eine äusserst schwache Säure, welche die Leitfähigkeit des Wassers nur wenig erhöht. Ob sie dem Verdünnungsgesetz folgt, bleibt zweifelhaft, da die eigene Leitung des Wassers von den angegebenen Zahlen einen namhaften Bruchteil ausmacht.

Ganz anders werden die Verhältnisse, wenn ein Amidwasserstoff durch ein säurebildendes Radikal ersetzt ist. Die Hippursäure, $CH_2\,(NH.CO.C_6\,H_5)\,COOH$, verhält sich wieder ganz wie eine Säure, sie lässt sich mit Barytwasser scharf titrieren und zeigt das charakteristische schnelle Ansteigen der Säuren mittlerer Stärke.

Hippursäure, $CH_2\,(NH.CO.C_6\,H_5).COOH$,

64	39·5	1024	130
128	54·3	2048	166
256	73·8	4096	203
512	99·0		

Im Übrigen ist Hippursäure eine ziemlich starke Säure; sie übertrifft Essig- und Benzoësäure, ja sogar um ein Geringes die Ameisensäure.

Analog der Hippursäure ist die Acetursäure, $CH_2(NHCO.CH_3).COOH$.

Acetursäure, $CH_2(NH.CO\,CH_3).COOH$.

8	14·9	256	75·4
16	20·9	512	101
32	29·2	1024	133
64	40·5	2048	169
128	55·6	4096	206

Unerwarteter Weise ist die Acetursäure ein wenig stärker als die Hippursäure. Ich habe das Gegenteil vermutet, weil Benzoësäure stärker ist als Essigsäure, und kann nicht angeben, wie dieser Gegensatz zu verstehen ist. Ein Fehler ist durch die Regelmässigkeit der Differenzen ausgeschlossen; auch habe ich, da mir das Resultat auffällig war, die Messungen wiederholt, ohne andere Zahlen zu erhalten.

Mannigfaltigere Verhältnisse, als bei den einbasischen Säuren möglich sind, zeigen die mehrbasischen, zunächst die Amido- und Aminsäuren der Oxalsäurereihe.

Oxaminsäure, $CO(NH_2).COOH$.

8	89·5	256	265
16	118	512	296
32	152	1024	320
64	188	2048	332
128	227		

Die Oxalsäure ist durch den Austausch des einen Hydroxyls gegen Amid schwächer geworden, doch gehört immerhin die Oxaminsäure zu den stärkeren Säuren. Dabei hat sie scharf den Charakter einer einbasischen Säure angenommen; die Differenzen bewegen sich um die gewohnten Werte und bei 4096 l tritt die regelmässige Störung durch das Lösungswasser ein.

Es schien mir von Interesse, mit der Oxaminsäure das um die Elemente eines Atoms Wasser reichere saure Ammoniumoxalat zu vergleichen, welches aus ersterer unter verschiedenen Umständen entsteht. Dasselbe verhält sich durchaus nicht wie eine Säure.

Saures Ammoniumoxalat, $COONH_4.COOH$.

4	83·8	32	106
8	92·2	64	115
16	97·7	128	127

256	141	2048	213
512	160	4096	247
1024	184		

Eine andere Parallele mit Oxaminsäure gewährt die Oxalursäure, $\begin{matrix} CO.NH.CO.NH_2 \\ COOH \end{matrix}$. Sie steht zur Oxaminsäure in der Beziehung, dass sie statt des Amids Uramid: $NH.CO.NH_2$ enthält. Da der Harnstoff sehr viel schwächer basische Eigenschaften hat als Ammoniak, so ist eine geringere Abschwächung der sauren Eigenschaften zu erwarten.

Oxalursäure, $CO\,NH.CO\,NH_2.COOH$.

32	242	512	326
64	272	1024	330
128	296	2048	332
256	315		

Der Erwartung gemäss ist Oxalursäure viel stärker als Oxaminsäure. Die Differenzen sind ungewöhnlich klein, auch liegt das Maximum sehr niedrig, so dass die Substanz wohl noch eine eingehendere Untersuchung erfordert.

Der um die Elemente des Wassers ärmeren Parabansäure schreibt man die Konstitution $CO\begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix}$ zu; dieselbe besitzt daher keine eigentlichen Säurewasserstoffatome mehr und verdankt ihre Verbindungsfähigkeit mit Basen vermutlich den Imidwasserstoffatomen. Mit diesen Annahmen steht das Verhalten der molekularen Leitfähigkeit im Einklang.

Parabansäure, $\begin{matrix} CO\,NH \\ CO\,NH \end{matrix} CO$.

4	171	256	229
8	184	512	236
16	194	1024	242
32	205	2048	249
64	213	4097	256
128	221		

Man sieht auf den ersten Blick aus der vorstehenden Zahlenreihe, dass es sich nicht um eine Säure handelt, sondern um eine salzartige Verbindung; die Werte der Leitfähigkeit wachsen langsam und fast proportional dem Verdünnungsexponenten an. Es wäre von einigem Interesse, die Jonen dieser Verbindung festzustellen.

14. **Basen.** [1]) Die Basen lassen sich bei weitem nicht in demselben

[1]) Ostwald, J. pr. Ch. (2) 33, 352. 1886.

Umfange untersuchen, wie dies bei den Säuren möglich war, weil nur verhältnismässig wenige löslich sind. Was die Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle anlangt, so sind dies, wie bekannt, diejenigen Stoffe, bei denen die basischen Eigenschaften am schärfsten ausgeprägt sind. In Bezug auf ihre Leitfähigkeit verhalten sie sich den starken Mineralsäuren sehr ähnlich; sie sind dem Maximum schon bei mässigen Verdünnungen ganz nahe und ändern sich wenig mehr durch Wasserzusatz. Das Maximum liegt, wie schon Kohlrausch fand, bei Werten, die etwa zwei Drittel von denen der Säuren betragen. Die nachstehenden Zahlen belegen das Gesagte.

v	Kali	Natron	Lithion	Thalliumhydroxyd
2	206	182	—	—
4	215	191	179	171
8	220	199	187	188
16	225	205	194	204
32	229	211	200	216
64	231	212	202	223
128	233	215	206	229
256	233	217	207	233
512	231	215	206	233

Die Maximalwerte sind deutlich verschieden, und zwar ändern sie sich in gleichem Sinne, wie die Atomgewichte.

Ähnlich verhalten sich die Hydroxyde der Erdalkalimetalle.

v	Kalk	Strontian	Baryt	v	Kalk	Strontian	Baryt
8	—	—	349	128	400	405	420
16	—	—	368	256	419	418	432
32	—	380	385	512	427	423	437
64	381	393	402	1024	431	424	440

Die auf molekulare Mengen bezogenen Zahlen sind nahezu doppelt so hoch, wie die für die einsäurigen Hydroxyde gefundenen; beim Vergleich äquivalenter Mengen findet sich nahe Übereinstimmung.

Ganz abweichend von diesen Verbindungen ist das Ammoniak. Bereits Kohlrausch hat auf die sehr geringe molekulare Leitfähigkeit desselben, sowie darauf hingewiesen, dass diese bei zunehmender Verdünnung schnell wächst. In der zitierten Abhandlung habe ich gezeigt, dass dieses Wachstum nach demselben Gesetz erfolgt, wie bei den Säuren. Die Werte der molekularen Leitfähigkeit sind:

Ammoniak.

2	1·46	16	4.27
4	2·10	32	6·13
8	3·01	63	8·71

128	12·5	512	25·8
256	17·8	1024	37·0

Wird ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch Alkoholradikale ersetzt, so nehmen die basischen Eigenschaften zu. In der nachfolgenden Tabelle bedeutet 1 Methylamin, 2 Äthylamin, 3 Propylamin, 4 Isobutylamin, 5 Amylamin.

v	1.	2.	3.	4.	5.
2	6·41	6·06	—	—	—
4	9·51	9·27	8·10	6·45	7·87
8	13·5	13·5	11·9	9·65	11·9
16	19·1	19·3	17·0	13·8	17·2
32	26·4	26·8	23·7	19·5	24·2
64	36·2	36·9	32·6	26·9	33·2
128	49·0	50·2	44·3	36·6	44·4
256	64·8	66·9	59·2	49·2	59·9
512	84·7	88·0	77·2	64·5	77·4
1024	108	112	97·7	82·3	97·5

Wie man sieht, sind alle Monamine viel stärker als Ammoniak. Äthylamin ist in höheren Verdünnungen etwas stärker, als Methylamin, von den übrigen Basen sind Propylamin und Amylamin fast gleich, während Isobutylamin etwas schwächer ist. Diese unregelmässigen Verhältnisse erinnern sehr an die der Fettsäuren.

Da die Monocarbonsäuren mit ungesättigtem Radikal beträchtlich stärker sind, als die entsprechenden gesättigten Säuren, so sind für die basischen Verbindungen der ungesättigten Radikale kleinere Werte der Leitfähigkeit zu erwarten. Ich habe nur einen hierhergehörigen Stoff untersuchen können, das Allylamin, welches sich der Voraussicht entsprechend verhält, indem es nur wenig stärker ist, als Ammoniak.

Allylamin, $C_3H_5NH_2$.

4	2·944	128	17·27
8	4·311	256	23·99
16	6·188	512	32·97
32	8·787	1024	44·80
64	12·33		

Allylamin hat nahe dieselbe Leitfähigkeit, wie doppelt so verdünntes Ammoniak. Es ist daraus zu schliessen, dass das Radikal C_3H_5 nahezu neutral ist, während die Radikale C_nH_{2n+1} unzweifelhaft basischen Charakter haben.

Von zweifach substituierten Ammoniakderivaten habe ich Dimethylamin und Diäthylamin untersucht.

Dimethylamin, $(C_2 H_3)_2 . NH$.			
2	6·882	64	41·55
4	10·59	128	55·94
8	15·43	256	73·93
16	21·85	512	95·74
32	30·44	1024	120·7

Dimethylamin zeigt sich stärker, als Methylamin, aber nur in sehr geringem Grade. Der Eintritt des zweiten Methyls wirkt daher bei weitem nicht so, wie der des ersten.

Diäthylamin, $(C_2 H_5)_2 . NH$.			
4	12·29	128	65·79
8	18·18	256	85·91
16	26·05	512	108·4
32	36·14	1024	130·3
64	49·42		

Diäthylamin ist etwas stärker, als Dimethylamin, und zwar ist der Unterschied grösser, als er bei den Monaminen gefunden wurde.

Ein unerwartetes Verhalten zeigen die dreifach substituierten Ammoniake, indem statt der erwarteten weiteren Steigerung der basischen Eigenschaften im Gegensatz dazu eine Verringerung derselben gefunden wurde, die beim Triäthylamin nicht gross, beim Trimethylamin dagegen beträchtlich ist.

Trimethylamin, $(CH_3)_3 N$.			
2	2·628	64	17·26
4	4·185	128	23·71
8	6·208	256	32·20
16	8·881	512	42·80
32	12·47	1024	56·81

Triäthylamin, $(C_2 H_5)_3 N$.			
2	4·759	64	36·45
4	8·240	128	49·70
8	12·58	256	66·57
16	18·46	512	87·56
32	26·09	1024	111·6

Wie schon früher bemerkt wurde, sind bei den Basen von höherem Molekulargewicht die Differenzen für konzentriertere Lösungen sehr gross, und nehmen erst von 16 l ab ihre normalen Werte an.

Zu einer von den flüchtigen Aminen ganz verschiedenen Gruppe gehören die nichtflüchtigen Ammoniumhydroxyde. Schon das chemische Verhalten dieser Basen hat dazu geführt, sie mit dem Kali und Natron zu vergleichen; die Messung der elektrischen Leitfähigkeit beweist,

dass dieser Vergleich in Bezug auf die Affinitätsgrösse vollkommen zutreffend ist.

Teträthylammoniumhydroxyd, $(C_2 H_5)_4 NOH$.

4	162·2	128	186·4
8	170·5	256	187·2
16	176·2	512	186·5
32	179·6	1024	182·6
64	183·8		

Die Zahlen entsprechen in ihrem Gange ganz denen für die Alkalien, doch hat das Maximum einen niedrigeren Wert.

Es war mir von Interesse, zu untersuchen, ob das negative Phenyl die Affinitätsgrösse der Ammoniumhydroxyde beeinflusst. Durch Erwärmen von Diäthylanilin mit Jodäthyl und Behandeln des krystallisierten Produkts mit Silberoxyd erhielt ich Phenyltriäthylammoniumhydroxyd, welches folgende Werte gab.

Phenyltriäthylammoniumhydroxyd, $C_6 H_5 (C_2 H_5)_3 NOH$.

8	175·0	128	187·8
16	179·8	256	188·4
32	183·5	512	187·6
64	185·9	1024	185·4

Wie man sieht, hat der Ersatz eines Äthyls durch Phenyl so gut wie keinen Einfluss ausgeübt. Das Maximum scheint etwas höher zu liegen, doch überschreitet der Unterschied kaum die Versuchsfehler.

Von nicht geringem Interesse war mir die Frage, wie die Sulfinhydroxyde sich verhalten würden. Zwar zeigen sie die chemischen Eigenschaften starker Basen, doch glaubte ich, dass die Gegenwart des „negativen“ Schwefelatoms den basischen Charakter etwas herabdrücken müsse. Messungen am Trisulfinhydroxyd, auf bekannte Art aus Schwefeläthyl mit Jodäthyl und Silberoxyd dargestellt, belehrten mich, dass das nicht der Fall ist. Die Basis verhält sich wie Natron.

Triäthylsulfinhydroxyd, $(C_2 H_5)_3 SOH$.

8	193·3	128	205·8
16	197·4	256	207·4
32	201·4	512	207·3
64	203·3	1024	204·6

Das Maximum liegt höher, als bei den Ammoniumbasen. Die Anwendbarkeit der allgemeinen Verdünnungsformel lässt sich bei diesen Stoffen, die dem Grenzwerte so nahe sind, ebensowenig prüfen, wie bei den entsprechenden starken Säuren, weil eine kleine Änderung der ge-

messenen Zahlen sehr grosse Änderungen des Funktionswertes mit sich bringt.

Wie aus den vorstehend mitgeteilten Zahlen hervorgeht, teilen sich die untersuchten Basen in zwei Gruppen: einerseits die schwachen Ammoniakbasen, andrerseits die starken Hydroxyde; Übergangsglieder zwischen beiden haben sich nicht gezeigt. Wenn nicht das früher untersuchte Verhalten der Säuren, bei welchen eine viel grössere Mannigfaltigkeit vorhanden ist, Anhaltspunkte für die Auffassung der Basen gewährt hätte, so wäre es schwerlich möglich gewesen, beide Gruppen als die weitentfernten Endglieder einer von demselben Gesetz beherrschten zusammengehörigen Reihe zu erkennen.

Einigermassen einen Übergang vermittelnd, aber doch den Hydroxyden viel näher, als den substituierten Ammoniaken steht das Guanidin. Man erteilt gewöhnlich der Base die Formel $CNH{NH_2 \atop NH_2}$, indessen steht damit in striktem Widerspruch, dass das Guanidin ausgesprochen einsäurig ist. Beim Harnstoff, bei welchem der gleiche Widerspruch vorliegt, hat man sich damit geholfen, dass man annahm, die schwach basische Natur desselben verhindere die Aufnahme des zweiten Säureäquivalents. Den alsbald mitzuteilenden Messungen gegenüber lässt sich diese Erklärung für das Guanidin nicht aufrecht erhalten, denn dieses gehört zu den stärksten Basen. Es scheint mir deshalb wahrscheinlich, dass das Guanidin fünfwertigen Stickstoff wie die Ammoniumbasen enthält.

Die gemessenen Werte sind folgende.

Guanidin, $CN_3 H_5$.

4	143·8	128	204·8
8	162·1	256	208·3
16	177·6	512	208·7
32	189·7	1024	206·3
64	198·4		

Den Ammoniumbasen schliesst sich endlich in jeder Beziehung das Neurin, welches als Trimethylvinylammoniumhydroxyd aufgefasst wird, an.

Neurin, $(CH_3)_3 C_2 H_3 NOH$.

8	198·0	128	208·8
16	201·5	256	209·3
32	205·6	512	207·3
64	207·9	1024	203·4

Das Maximum liegt etwas höher, als bei den anderen Ammoniumbasen.

Für die Frage, ob zweisäurige Basen zu den einsäurigen ähnliche Beziehungen zeigen, wie die zweibasischen Säuren zu den einbasischen, hatte ich Äthylendiamin zur Verfügung. Unerwarteter Weise liess sich die Lösung nicht alkalimetrisch titrieren, so dass ich mich begnügen musste, mit einer abgewogenen Menge des Präparats die gewünschte Konzentration der Lösung herzustellen; dabei machen sich die Fehler geltend, die von einem Wassergehalt des Diamins herrühren können.

Äthylendiamin, $C_2H_4(NH_2)_2$.

8	4·513	128	17·02
16	6·304	256	23·16
32	8·898	512	31·00
64	12·38	1024	40·91

Die Differenzen haben die gewöhnlichen Werte und zeigen keine Neigung zum Wachsen. Das Äthylendiamin verhält sich also ähnlich wie diejenigen zweibasischen Säuren, deren Neutralsalze alkalisch reagieren, und die sich nicht alkalimetrisch titrieren lassen, wie phosphorige und schweflige Säure. Damit stimmt auch die erwähnte Unmöglichkeit, Äthylendiamin zu titrieren, gut überein; während Ammoniak und verwandte Stoffe mit Rosolsäure ganz scharfe Übergänge zeigen, lässt sich ein solcher mit dem Diamin nicht erkennen.

Sehr bemerkenswert ist, dass das Äthylendiamin viel schwächer ist, als das Äthylamin, während doch durch die Vereinigung zweier Amidgruppen eine Steigerung der basischen Eigenschaften zu erwarten wäre. Das Verhalten erinnert an das der Säuren des Phosphors, wo trotz des Eintritts des Sauerstoffs die phosphorige und Phosphorsäure sich viel schwächer erweisen, als die einbasische unterphosphorige Säure.

15. **Schluss.** Die in den vorstehenden Paragraphen mitgeteilten Thatsachen eröffnen nach mehreren Seiten Ausblicke. Am Schlusse des vorigen Bandes wurde (S. 833) darauf hingewiesen, dass der Chemie die Entwicklung der Strukturschemata zu einer wirklichen Darstellung der räumlichen Beziehungen der Atome bevorsteht. Ein Versuch dazu auf dem alten Wege des Studiums der möglichen und darstellbaren chemischen Verbindungen und ihrer Umsetzungen ist inzwischen von A. v. Baeyer[1]) gemacht worden. Derselbe nimmt van't Hoffs Anschauung an, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms räumlich so geordnet sind, wie die Ecken eines Tetraëders, und fügt folgende Hypothese hinzu:

„Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraëderecken verbinden,

[1]) B. B. 18, 2277. 1885.

und welche mit einander einen Winkel von 109° 28′ machen. Die Richtung der Anziehungen kann eine Ablenkung erfahren, welche eine mit der Grösse der letzteren wechselnde Spannung zur Folge hat.“

Auf die Darlegung der Übereinstimmung, in welcher diese Annahme mit den bekannten Thatsachen über die zunehmend geringere Beständigkeit der doppelten und dreifachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen stehen, kann hier nicht näher eingegangen werden. Ebenso muss ich mir die Besprechung einer interessanten Abhandlung von A. Wunderlich[1]) versagen, in welcher aus weniger speziellen Annahmen über die Beschaffenheit der Valenzen mannigfaltige Schlüsse gezogen werden. Dagegen soll betont werden, dass ich aus den Beobachtungen an den Oxybenzoesäuren zu derselben Zeit auf den gleichen Schluss, wie v. Baeyer geführt wurde, dass nämlich die Affinitätskräfte gerichtete Grössen sein müssen.

Inwiefern diese Erkenntnis ein schärferes Erfassen des Begriffes der Affinitätskräfte vorbereiten wird, lässt sich zur Zeit noch nicht angeben. Aus den oben mitgeteilten Messungen ist mit Sicherheit zu ersehen, dass die Wirkungen der einzelnen konstituierenden Atome im Komplex der Säuren von der Natur derselben und von ihrer Stellung zum Säurewasserstoff sich abhängig zeigen. Jede Abhängigkeit solcher Art ist aber eine Handhabe, um ihre Ursache an das Licht zu ziehen. Das Ziel, die Chemie zu einem Kapitel der angewandten Mechanik zu gestalten, schwebt angesichts dieser Thatsachen nicht mehr in nebelhafter Ferne vor uns, sondern es ist in absehbare Nähe gerückt.

---

[1]) Konfiguration organischer Molekule, Würzburg 1886.

Autoren-Register.

Sach-Register.

(th. ch. D. Abkürzung für thermochemische Daten.)

A.

B.

D.

E.

I. J.

K.

Q.

R.

S.

Druckfehler.

Seite 11, Zeile 17 v. o. statt 4014 lies 6384.

,, 11, ,, 11 v. u. ,, 6391 ,, 6384.

,, 11, ,, 5 v. u. ,, 16111 ,, 16104.

,, 20, ,, 6 v. u. ,, Lovoisier ,, Lavoisier.

,, 55, ,, 12 v. o. ,, 200^0 ,, 2000^0.

,, 64, ,, 19 v. u ,, Chlorsäure ,, Überchlorsäure

,, 87, ,, 14 u. 15 v. u. statt SeO^2 ,, SeO^2.

,, 192, ,, 20 v. o. statt Silberman ,, Silbermann.

,, 88, ,, 17 v. o. ,, Se^2 ,, $SeCl^2$.

,, 232, ,, 16 v. u. ,, Wärmeaustritt lies Wärmeeintritt.

,, 235, ,, 9 v. u. ,, 2H150.6K lies 2H + 150.6K.

,, 246, ,, 12 v. o. ,, Bildungswärme lies Lösungswärme.

,, 361, ,, 8 v. u ,, Wasser lies Alkohol.

,, 366, ,, 12 v. u. ,, beinahe zwanzig lies etwa sieben

,, 388, ,, 2 v. u. (Anmerkung) statt thermochemischen lies thermodynamischen.

,, 402, ,, 7 v. u. ,, ,, Berthelot lies Berthollet.

,, 533. ,, 12 v. o. ,, ,, $MgSO^4$ lies $MnSO^4$.

,, 541, ,, 13 v. o. ,, ,, Erweiterung der lies Erweiterung oder.

,, 686, ,, 14 v. u. statt φ_1 lies φ.

,, 705, ,, 8 v. o. ,, pdo ,, pdv.

,, 705. ,, 11 v. o. ,, $-\frac{RT}{42355} = \int \frac{dp}{p}$ lies $-\frac{RT}{42355} \int \frac{dp}{p}$.

,, 706, ,, 9 v. u. ,, $\frac{\varrho}{\varrho_1}$ lies $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$.

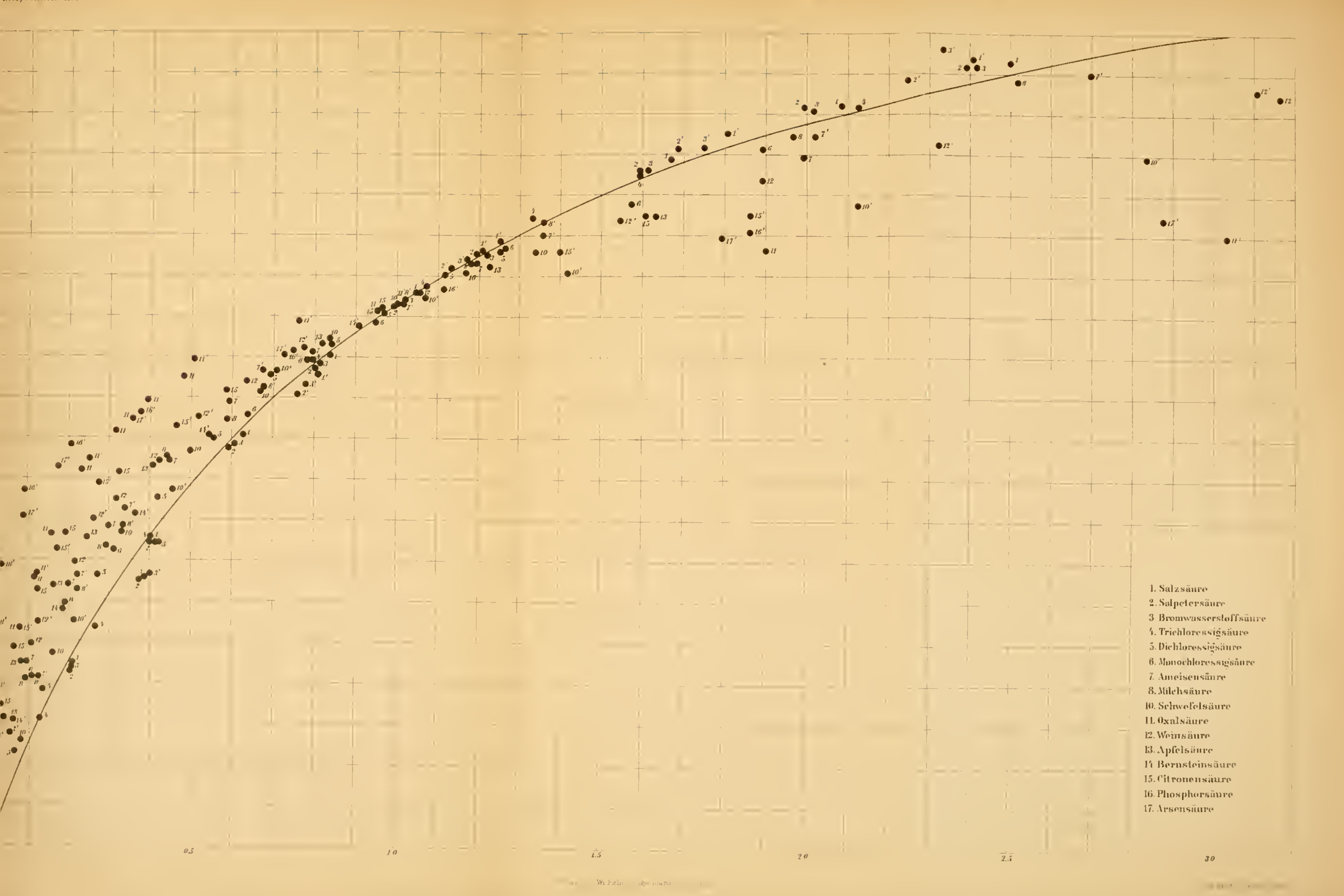
,, 709, ,, 1 v. o. ,, Millard lies Willard.

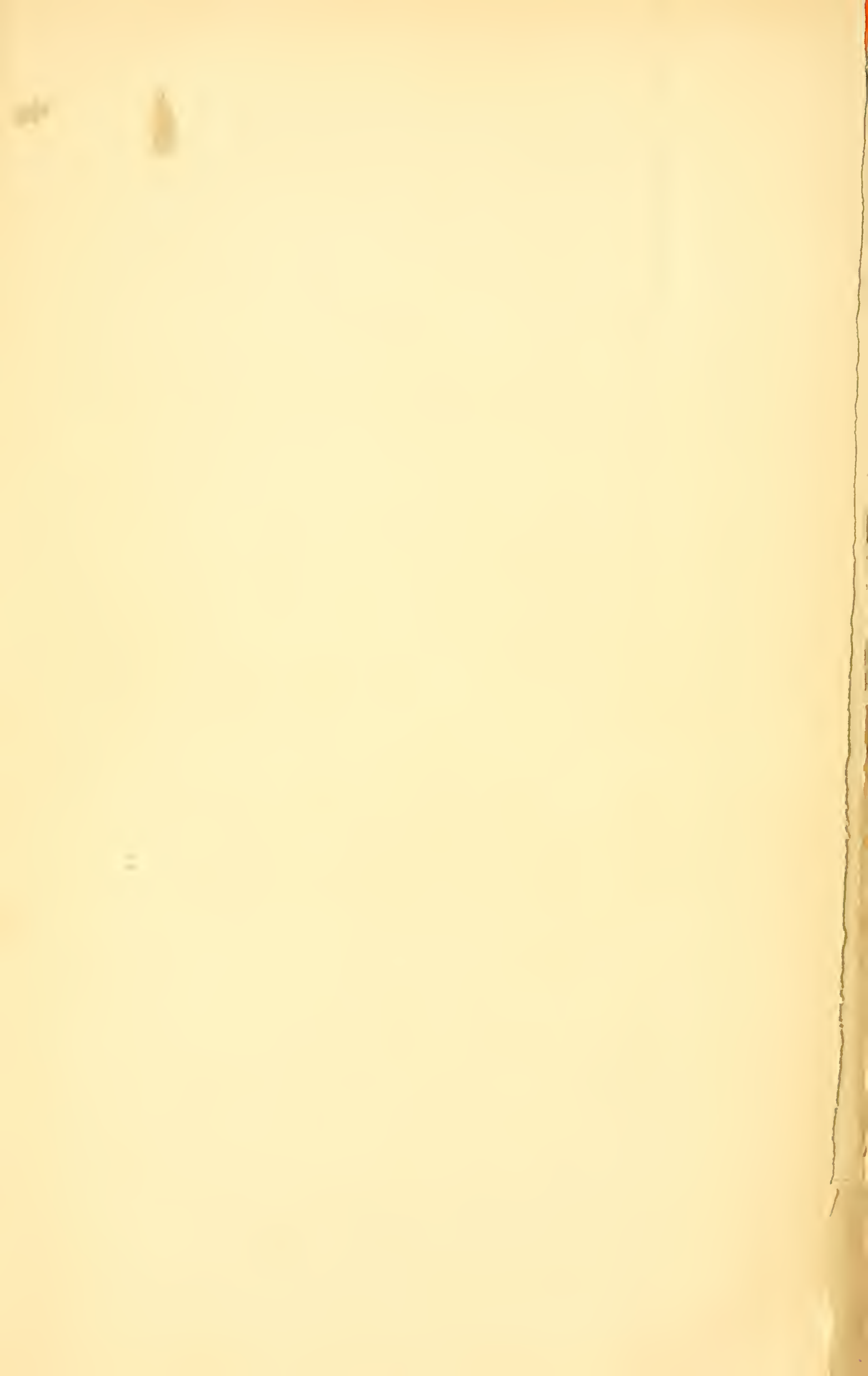
,, 714, ,, 10 v. o. ,, τ ,, π.

,, 719, ,, 1 v. o. ,, $\log \frac{p}{p_1}$ lies $l \frac{p}{p_1}$.

,, 721, ,, 1 v. o. fehlt hinter C'_v die Klammer).

,, 756, ,, 11 v. o. statt $e_1 \alpha'$ lies $e_1 \alpha'$.

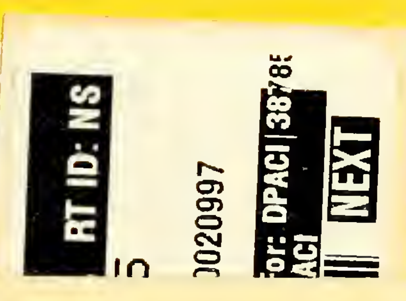

1. Salzsäure
2. Salpetersäure
3. Bromwasserstoffsäure
4. Trichloressigsäure
5. Dichloressigsäure
6. Monochloressigsäure
7. Ameisensäure
8. Milchsäure
10. Schwefelsäure
11. Oxalsäure
12. Weinsäure
13. Apfelsäure
14. Bernsteinsäure
15. Citronensäure
16. Phosphorsäure
17. Arsensäure
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0








BOSTON UNIVERSITY
1 1719 02000 7581


RT ID: NS
0020997
NEXT


UNIVERSITAS BOSTONIENSIS
CONDITA MDCCCXXXIX

